

JUSTUS LIEBIG'S  
ANNALEN  
DER  
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

R. FITTIG, A. v. BAEYER, O. WALLACH,  
E. FISCHER UND J. THIELE.

---

BAND 373.

---



LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1910.



# Inhaltsanzeige des 373. Bandes.

## Erstes Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität  
Berlin:

Studien in der Morphinreihe.

- |   | Seite |
|---|-------|
| I. Pschorr, R., und Rollett, A., Über Äthylthiokodide   | 1     |
| II. Pschorr, R., Über $\beta$ -Äthylthiokodid . . . . .   | 15    |
| III. Pschorr, R., und Hoppe, Gerh., Über Äthylthio-<br>morphide . . . . .   | 45    |
| IV. Pschorr, R., Zur Konstitution von Morphothebain<br>und Thebenin . . . . .   | 51    |
| V. Pschorr, R., und Zeidler, F., Synthese des beim<br>Abbau des Thebenins erhaltenen 3,4-Dimethoxy-<br>8-äthoxyphenanthrens . . . . .   | 75    |
| VI. Pschorr, R., und Dickhäuser, F., Umwandlung<br>von Chloromethylmorphimethin in das quaternäre<br>Salz einer vom Phenanthren sich ableitenden cycli-<br>schen Base. [Vorläufige Mitteilung.] . . . . . | 80    |

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität  
Jena:

- Rabe, Paul, Zur Kenntnis der Chinaalkaloide XII . . 85

Aus dem Universitätslaboratorium Basel:

- Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Kon-  
stitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver  
Substanzen. [Dritte Abhandlung.] . . . . . 121

## Zweites Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität  
Rostock:

- I. Michaelis, A., Über die Anhydride der 1-Phenyl-5-  
und -3-pyrazolon-o-carbonsäuren . . . . . 129
- II. Michaelis, A., und Horn, Hans, Über die 1-Phe-  
nyl-3-methyl-5-pyrazolon-p- und m-carbonsäure . . 213

	Seite
Aus dem mediz.-chemisch. Laboratorium der Universität Moskau:	
Stepanow, A., Beobachtungen über Pikrinsäure . . .	219
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich:	
Willstätter, Richard, und Yasubiko Asahina, Untersuchungen über Chlorophyll . . . . .	227

---

### Drittes Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald:	
Thermochemische Untersuchungen.	
I. Auwers, K., und Roth, W. A., Über Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Verbindungen . . . . .	239
II. Roth, W. A., Eichung des Verbrennungscalorimeters und Arbeitsweise . . . . .	249
III. Auwers, K., Roth, W. A., und Eisenlohr, F., Verbrennungswärmen von Terpenen und Styrolen .	267
Aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.:	
Freund, Martin, und Fleischer, Karl, Synthese höherer Indandione . . . . .	291
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München:	
Dimroth, Otto, Über intramolekulare Umlagerungen. [Vierte Abhandlung: Oxytriazole und Diazocarbonsäureamide] . . . . .	336



# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

373. Band.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität  
Berlin.

## Studien in der Morphinreihe.

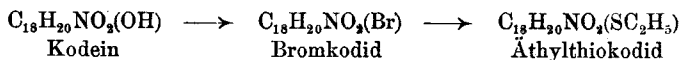
### I. Über Äthylthiokodide;

von *R. Pschorr* und *A. Rollett*.

(Eingelaufen am 23. März 1910.)

Die aus Kodein durch den Ersatz des alkoholischen Hydroxyls gegen Halogen entstehenden *Chloro-* und *Bromokodide* bildeten bereits wiederholt den Ausgangspunkt von Untersuchungen über die Konstitution des Morphins. In ihnen läßt sich zwar das Halogen wieder gegen Hydroxyl austauschen, doch bildet sich dabei, wie Schryver und Lees,<sup>1)</sup> sowie Knorr und Hörlein<sup>2)</sup> zeigten, nicht Kodein zurück, sondern es entstehen drei Isomere des Kodeins, das Isokodein, das Pseudokodein und das Allo pseudokodein.

Wie ich vor einiger Zeit mitteilte,<sup>3)</sup> gelingt es auch, das Halogen des Bromokodids durch Sulfäthyl zu ersetzen und somit diesen Rest an Stelle des alkoholischen Hydroxyls in das Kodeinmolekül einzuführen.



<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 77, 1024 (1900); 79, 563 (1901); 91, 1408 (1901).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 39, 4409 (1906); 40, 3844 (1907).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3130 (1906).

Die inzwischen weitergeführte Untersuchung ergab auch hier, daß das früher beschriebene Äthylthiokodid, das künftig als  $\beta$ -Verbindung bezeichnet werden soll, nicht das einzige Reaktionsprodukt darstellt; vielmehr konnten bei der Substitution des Halogens durch Sulfäthyl vier isomere Äthylthiokodide isoliert werden.

Die  $\alpha$ -Verbindung entsteht, wenn man  $\alpha$ -Bromokodid mit wäßriger Natronlauge bei Gegenwart von Mercaptan unter Erhitzen auf 100° schüttelt;  $\beta$ -Äthylthiokodid bildet sich aus der  $\alpha$ -Verbindung durch Erhitzen mit Natriumalkoholat<sup>1)</sup> und kann daher auch direkt aus Bromokodid erhalten werden, wenn dessen Umsetzung mit Mercaptan in alkoholischer Lösung bei einem Überschuß von Natriumalkoholat erfolgt.

Das dritte Isomere ( $\gamma$ ) wurde in sehr geringer Ausbeute als Nebenprodukt bei der direkten Darstellung des  $\beta$ -Äthylthiokodids aus Bromokodid erhalten. Die  $\delta$ -Verbindung resultierte bei der Umsetzung des  $\alpha$ -Chlorokodids mit Mercaptan und Natriumalkoholat. Dagegen liefert das von Knorr aufgefundene  $\beta$ -Chlorokodid, das wir auch durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorokodid über den Schmelzpunkt erhalten konnten, die gleichen Produkte wie Bromokodid.

Diese Erscheinung steht im Einklang mit den Beobachtungen von Knorr und Hörlein bei der Hydrolyse der Halogenokodide. Auch hier ergaben Bromokodid und  $\beta$ -Chlorokodid das gleiche Hauptprodukt, Isokodein, während die Bearbeitung von  $\alpha$ -Chlorokodid zum Pseudokodein führte. (Vgl. Tabelle I.)

Von den vier Isomeren nimmt das  $\beta$ -Äthylthiokodid eine Ausnahmestellung ein. Es zeigt eine außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit gegen Säuren sowie gegen Jod-

---

<sup>1)</sup> Eine analoge Umwandlung durch Natriumalkoholat ist bisher bei den Kodeinen nicht beobachtet worden, wohl aber bei einigen hieraus durch die Hofmannsche Reaktion entstehenden Methylmorphimethinen.

methyl, durch die es nach einer bisher nicht beobachteten Richtung hin verändert wird. Es soll daher in einer gesonderten Abhandlung für sich eingehend beschrieben werden.<sup>1)</sup>

Die drei übrigen Äthylthiokodide ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) verhalten sich gegen Jodmethyl normal und können durch Kochen der wäßrigen Lösung ihrer Jodmethyle mit Alkalien in die entsprechenden Äthylthiomethylmorphimethine umgewandelt werden. Bei ihnen ergeben sich ähnliche Unterschiede wie bei den aus Kodein und seinen Isomeren stammenden Methinbasen.

Nach den Untersuchungen von Knorr lassen sich die aus Kodein und Isokodein stammenden  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Methylmorphimethine durch alkoholisches Alkali zur  $\beta$ - bzw.  $\delta$ -Verbindung isomerisieren, während die aus Pseudokodein erhaltenen  $\epsilon$ - und  $\zeta$ -Methylmorphimethine durch das gleiche Reagens keine Veränderung erleiden.

So ist auch bei den Äthylthiomethylmorphimethinen nur die aus  $\alpha$ -Äthylthiokodidjodmethylat entstehende tertiäre Base ( $\alpha$ -Äthylthiomethylmorphimethin) durch Natriumalkoholat zur  $\beta$ -Verbindung isomerisierbar, nicht aber  $\gamma$ - und  $\delta$ -Äthylthiomethylmorphimethin. Diese Übereinstimmung im Zusammenhang mit der oben hervorgehobenen Bildungsweise aus Bromkodid bzw. aus  $\alpha$ -Chlorokodid (vgl. Tabelle I) legt den Gedanken nahe, daß  $\gamma$ - und  $\delta$ -Äthylthiokodid der Pseudokodeinreihe entsprechen, während  $\alpha$ -Äthylthiokodid dem Kodein bzw. Isokodein an die Seite zu stellen ist (vgl. Tabelle II).

Ob die Isomerie der Äthylthiokodide — analog der Annahme von Knorr für die isomeren Kodeine — auf Stellungsisomerie beruht, oder ob sie auf optische Isomerie oder auf die Verschiebung von Doppelbindungen zurückzuführen ist, konnte nicht ermittelt werden.

---

<sup>1)</sup> Vgl. die nächstfolgende Abhandlung.

Tabelle I.

Genetische Beziehungen zwischen den Kodeinen und den Äthylthiokodiden:

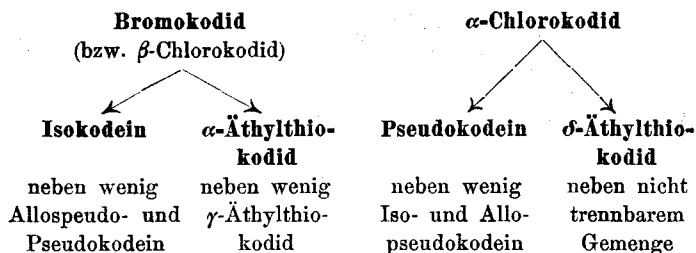


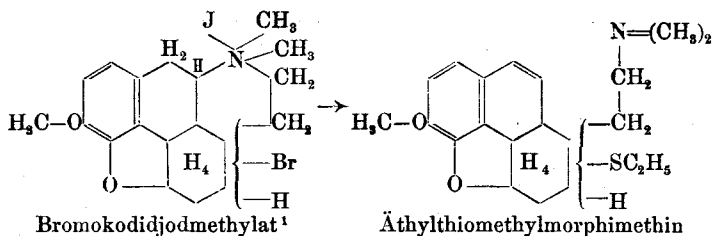
Tabelle II.

Vergleich der Methyilmorphimethine mit den Äthylthiomethyilmorphimethinen in ihrem Verhalten gegen alkoholische Kalilauge.

	-Methyilmorphimethin	isomerisierbar zu
Kodein	$\alpha$ -	$\beta$ -
Isokodein	$\gamma$ -	$\delta$ -
$\alpha$ -Äthylthiokodid	$\alpha$ -Äthylthio-	$\beta$ -Äthylthio-
Pseudokodein	$\epsilon$	} nicht isomerisierbar
Allospseudokodein	$\zeta$	
$\gamma$ - } Äthylthiokodid	$\delta$ - } Äthylthio-	
$\delta$ - }	$\gamma$ - }	

Zur Gewinnung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Äthylthiomethyilmorphimethin ist es nicht nötig, zunächst den Abbau über das Äthylthiokodid und dessen Jodmethylat auszuführen, sie können vielmehr direkt aus Bromokodidjodmethylat erhalten werden. Behandelt man dieses in wässriger Lösung mit Mercaptan und Natronlauge, so erfolgt außer der Substitution des Halogens durch Sulfäthyl auch die Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes unter Bildung von  $\alpha$ -Äthylthiomethyilmorphimethin. Wird die Umsetzung in *alkoholischer* Lösung vorgenommen, so wird gleichzeitig die Isomerisierung der Verbindung in die  $\beta$ -Modifikation erzielt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Wie zu erwarten war, gelingt es auch in anderen Fällen durch Anwendung *alkoholischer* Natronlauge die Aufspaltung des



Auch vom  $\alpha$ -Chloromethylmorphimethin aus,<sup>2)</sup> das Pschorr vor einiger Zeit aus  $\alpha$ -Methylmorphimethin durch Phosphortrichlorid erhalten konnte, läßt sich der Ersatz von Halogen durch Sulfäthyl durchführen. Die Umsetzung in alkoholischer Lösung ergibt das eben erwähnte  $\beta$ -Äthylthiomethylmorphimethin.<sup>3)</sup>

Bei den Spaltungen der isomeren Äthylthiomethylmorphimethine konnten in den meisten Fällen neben bereits bekannten basischen Spaltungsprodukten nur ölige stickstofffreie Verbindungen isoliert werden. Nur in einem Falle, beim Abbau des  $\delta$ -Äthylthiomethylmorphimethins, gelang es, den stickstofffreien Spaltungsteil in kristallisierter Form zu gewinnen und gleichzeitig damit ein bis jetzt bei den Methylmorphimethinen nicht beobachtetes Ergebnis des Abbaues festzustellen.

Die bisher bekannten, von Vongerichten und Knorr studierten Zerlegungen der Methylmorphimethine in Aminbase und stickstofffreie Teile verlaufen recht kompliziert, da dieser Zerfall mit der Abtrennung der Kohlenstoffseitenkette verknüpft ist. Im Gegensatz hierzu konnte beim Abbau des  $\delta$ -Äthylthiomethylmorphimethins zum ersten Male an einem noch hydrierten Derivate des Morphins der normale Verlauf des Hofmannschen Ab-

---

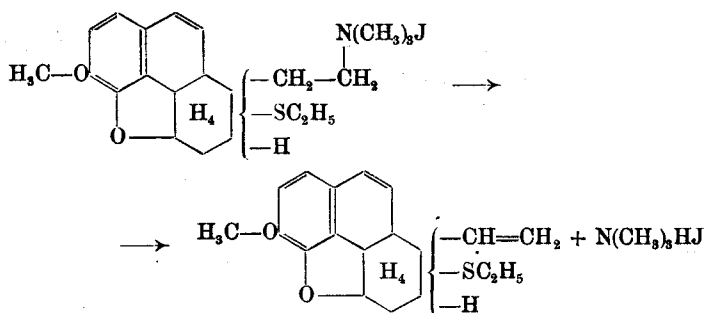
stickstoffhaltigen Ringes mit der Isomerisierung zu vereinigen und somit z. B.  $\beta$ -Methylmorphimethin direkt aus Kodeinjodmethylat zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Die in den Benzolkern III eingeschriebenen Wasserstoffe sind als die hydrierenden anzusehen.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3130 (1906).

<sup>3)</sup> R. Hoffmann, Inaug.-Diss. Berlin, G. Schade, 1906.

baues festgestellt werden. Es zerfällt in Trimethylamin und eine Vinylverbindung.



Dadurch, daß hier dem Spaltprodukt die Kohlenstoffseitenkette erhalten bleibt, ist die bisher fehlende Möglichkeit zur direkten Ermittlung ihrer Haftstelle gegeben. Wir sind bemüht, die Untersuchung nach dieser Richtung hin fortzusetzen. (Tabelle nebenstehend.)

### Experimentelles.

*α*-Chlorokodid stellten wir unter geringer Abänderung der Vorschrift von Vongerichten<sup>1)</sup> her, indem wir 50 g wasserfreies Kodein in die gut gekühlte Lösung von 50 g Phosphorpentachlorid in 150 ccm Chloroform eintrugen und diese nach 24 stündigem Stehen in 300 ccm mit Eis vermisches Ammoniak eingossen. Die nach dem Durchschütteln abgetrennte Chloroformlösung wurde getrocknet und verdampft und der Rückstand aus 70 facher Menge Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 85 Proz. der Theorie.

#### *β*-Chlorokodid aus *α*-Chlorokodid.

Die Umlagerung erfolgt, wenn man 10 g der *α*-Base 20 Minuten bei 155–157° schmilzt. Durch Auskochen mit 200 ccm Ligroin läßt sich das *β*-Chlorokodid aus der nach dem Erstarren gepulverten Schmelze in einer

<sup>1)</sup> Diese Annalen 210, 107 (1881).

	Äthylthiokodid	Äthylthiomethylmorphimethin	
Bromo- kodid oder $\beta$ -Chloro- kodid	$\alpha$ - Schmp. 88–89° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> – 340° Jodhydrat Schmp. 217° Jodmethylat Schmp. 236–237° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> – 232°	$\alpha$ - Jodhydrat Schmp. 204–206° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> – 218° Jodmethylat Schmp. 235–236° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> – 183°	Mit Natriumalkoholat → $\beta$ - gelb, Schmp. 174° Jodmethylat Zersp. 124–125°
	$\beta$ - Schmelzp. 148° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> ca. – 35°	→ $\beta$ - gelb, Schmp. 174°	
	$\gamma$ -, Base, Öl Jodmethylat Schmp. 265–266° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> – 119°	$\gamma$ - Jodhydrat Schmp. 179–180° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> – 161° Jodmethylat nicht krystallisierend	nicht isomerisierbar
$\alpha$ -Chloro- kodid	$\delta$ -, Base, Öl Jodhydrat Schmp. 235° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 51° Jodmethylat Schmp. 230–234° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 55°	$\delta$ - Jodhydrat Schmp. 196–197° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 49° Jodmethylat Schmp. 193–195° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> + 39°	nicht isomerisierbar
$\alpha$ -Chloro- methyl- morphi- methin			$\beta$ - gelb, Schmp. 174°

Ausbeute von 70–75 Proz. der Theorie isolieren. Das aus dieser Lösung gewonnene Produkt (Blättchen vom Schmelzpunkt 156–157°) ist identisch mit dem von Knorr<sup>1)</sup> aus Kodein und Salzsäure erhaltenen  $\beta$ -Chlorokodid.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4883 (1907).

$[\alpha]_D^{20} = 7,2^\circ$  ( $c$  der alkoholischen Lösung = 0,8295).

	Ber. für $C_{18}H_{20}NO_2Cl$	Gef. <sup>1)</sup>
C	68,04	68,02
H	6,30	6,65
N	4,41	4,40
Cl	11,18	11,08

*Bromokodid* wurde nach den Angaben von Schryver und Lees <sup>2)</sup> durch Erhitzen der Lösung von 50 g wasserfreiem Kodein in 120 ccm Chloroform mit 50 g Phosphortrichlorid gewonnen und in der oben beim  $\alpha$ -Chlorokodid beschriebenen Weise isoliert. Die Ausbeute an dem durch Umkrystallisieren aus 10 Tln. Alkohol gereinigten Produkt betrug etwa 80 Proz. der Theorie.

Versuche, das Bromokodid durch Erhitzen umzulagern, blieben erfolglos.

#### *$\alpha$ -Äthylthiokodid.*

3,6 g Bromokodid werden mit 20 ccm etwa  $2\frac{1}{2}$  n-Natronlauge und 3,5 ccm Äthylmercaptan 4 Stunden bei  $100^\circ$  geschüttelt. Das ölige Reaktionsprodukt nimmt man in Äther auf und verwandelt den nicht krystallisierenden Ätherrückstand durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Zusatz von Jodkalium in das *Jodhydrat*. Dieses scheidet sich dabei als bald erstarrender Sirup aus und bildet nach dem Umkrystallisieren aus etwa 35 Tln. Alkohol oder 50 Tln. Wasser glänzende Blättchen vom Schmelzp.  $217^\circ$  (korr.). Ausbeute 3,2 g.

	Ber. für $C_{20}H_{26}NO_2SJ$	Gef.
J	26,97	26,28

Die hieraus gewonnene Base krystallisiert aus 6 Tln. heißem Ligroin in glänzenden, bei  $88$ — $89^\circ$  schmelzenden Säulen.

$[\alpha]_D^{20} = 340^\circ$  ( $c$  der alkoholischen Lösung = 0,8940).

	Ber. für $C_{20}H_{26}NO_2S$	Gef.
C	69,95	69,50
H	7,27	6,97
S	9,33	8,86

<sup>1)</sup> Ausführliche analytische Angaben siehe A. Rollett. Inaug.-Diss. Berlin, G. Schade, 1908.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. **79**, 576 (1901).



Das  $\alpha$ -Äthylthiokodid ist beständig gegen Salzsäure und vermag Mercaptan nicht zu addieren.

Das Jodmethylat des  $\alpha$ -Äthylthiokodids zersetzt sich bei 236—237° (korr.).

$[\alpha]_D^{20} - 232,6^\circ$  (c der wäßrigen Lösung = 0,7200).

	Ber. für $C_{21}H_{23}NO_2SJ$	Gef.
J	26,16	26,37

Erhitzen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid auf 160° führte zur Abspaltung von Jodmethyl, was teils durch die Rückgewinnung der dem Jodmethylat zugrunde liegenden tertiären Base, teils durch die Bestimmung des gebildeten Jodmethyls nachgewiesen wurde. Letztere erfolgte im Zeiselschen Apparat, wobei zur Zurückhaltung schwefelhaltiger Verbindungen die Dämpfe nach Kaufler<sup>1)</sup> durch Kupfersulfatlösung geleitet wurden.

### $\beta$ -Äthylthiokodid.

1. Aus  $\alpha$ -Äthylthiokodid. Zur Umlagerung erhitzt man die  $\alpha$ -Verbindung mit 20 Tln. normaler alkoholischer Natriumlösung 2 Stunden zum Sieden. Das beim Eingießen in Eiswasser sich abscheidende Produkt erstarrt beim Reiben und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 148°. Es ist identisch mit dem früher von Pschorr und Fischer<sup>2)</sup> beschriebenen, aus Bromokodid dargestellten Äthylthiokodid.

Es erwies sich zweckmäßig, das dort angegebene Verfahren folgendermaßen zu gestalten.

2. Aus Bromokodid. Man erhitzt 1 Mol. feingepulvertes Bromokodid mit 5 Mol. normaler alkoholischer Natriumlösung und 3 Mol. Mercaptan 1 Stunde am Rückflußkühler und gießt nach dem Abkühlen in das 4fache Volumen Eiswasser. Die sich feinkörnig abscheidende Base krystallisiert aus 3 bis 4 Tln. Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 148°. Ausbeute 75—80 Proz. der Theorie. Die

<sup>1)</sup> Monatsh. 22, 1105 (1901).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3133 (1906).

optischen Bestimmungen ergaben infolge der leichten Zersetzlichkeit keine übereinstimmenden Zahlen, die beobachteten Werte schwankten zwischen  $-35^{\circ}$  und  $-50^{\circ}$ .

*$\gamma$ -Äthylthiokodid.*

Dieses ist in den alkoholischen Mutterlaugen des aus Bromokodid hergestellten  $\beta$ -Äthylthiokodids enthalten. Nachdem die letzten Anteile der  $\beta$ -Verbindung, die nach dem Einengen und längeren Stehen der Mutterlauge auskrystallisieren, entfernt sind, fällt man mit Wasser und äthert aus. Die Base konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Ihr *Jodmethyolat* krystallisiert in glänzenden Stäbchen vom Zersetzungsp.  $265-266^{\circ}$ . Es ist in der Wärme in etwa 120 Tln. Methylalkohol, etwa 250 Tln. Äthylalkohol oder etwa 70 Tln. Wasser löslich.

$[\alpha]_D^{20} - 119,2^{\circ}$  ( $c$  der wäßrigen Lösung = 0,2475).

	Ber. für $C_{21}H_{29}NO_3SJ$	Gef.
S	6,60	6,67
J	26,16	26,36

*$\delta$ -Äthylthiokodid.*

Man erhitzt 25 g,  $\alpha$ -Chlorokodid mit 175 ccm 2 prozentiger alkoholischer Natriumlösung und 10 ccm Mercaptan 1 Stunde unter Durchleiten von Wasserstoff zum Sieden, verdampft dann den Alkohol im Vakuum und nimmt den Rückstand mit Wasser und Äther auf. Die nach dem Verdampfen des Äthers ölig zurückbleibende Base liefert ein bei  $255^{\circ}$  (korr.) sich zersetzendes Jodhydrat, das aus 20 Tln. Wasser oder 70 Tln. Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute etwa 70 Proz. der Theorie.

$[\alpha]_D^{20} + 51,4^{\circ}$  ( $c$  der wäßrigen Lösung = 0,2235).

	Ber. für $C_{20}H_{28}NO_3SJ$	Gef.
C	50,94	50,75
H	5,56	5,62
N	2,97	2,69
S	6,79	6,09
J	26,93	26,20

Die aus dem reinen Jodhydrat isolierte Base erstarrt zwar nach längerem Stehen, doch gelang es nicht, sie umzukrystallisieren.

Ihr Jodmethylat krystallisiert aus 5 Tln. Wasser in Prismen vom Zersetzungsp. 230—234°, aus 4 Tln. Alkohol umkrystallisiert enthält es 1 Mol. Krystallalkohol und schmilzt bei 143—145° (korr.).

$$[\alpha]_D^{20} + 55^\circ \text{ (c der wäßrigen Lösung = 0,6185).}$$

	Ber. für $C_{21}H_{28}NO_4SJ$	Gef.
C	51,85	52,01
H	5,96	6,05
J	26,16	26,36

Auch dieses Jodmethylat lieferte beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung auf 160° unter Abspaltung von Jodmethyl die tertiäre Base zurück.

*$\alpha$ -Äthylthiomethylmorphimethin.*

5 g  $\alpha$ -Äthylthiokodid löst man in 50 ccm Wasser und kocht nach Zugabe von 5 ccm 10 n-Natronlauge wenige Minuten, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet, das leicht in Äther geht. Das Jodhydrat der öligen Base krystallisiert aus 50 Tln. Wasser in glänzenden Blättchen vom Zersetzungsp. 204—206° (korr.). Ausbeute etwa 60 Proz. der Theorie.

$$[\alpha]_D^{20} - 218,5^\circ \text{ (c der wäßrigen Lösung = 0,1625).}$$

	Ber. für $C_{21}H_{28}NO_4SJ$	Gef.
C	51,85	51,93
H	5,96	6,29
J	26,16	26,33

Das gleiche Produkt läßt sich auch aus Bromokodid-jodmethylat durch Erhitzen mit 20 Tln. etwa normaler Natronlauge erhalten.

	Ber. für $C_{21}H_{28}NO_4SJ$	Gef.
C	51,85	52,50
H	5,96	5,95
S	6,61	6,00

Das Jodmethylat des  $\alpha$ -Äthylthiomethylmorphimethins

krystallisiert aus 10 Tln. Alkohol in feinen Nadeln, die sich bei 235—236° (korr.) zersetzen.

$[\alpha]_D^{20} - 183^\circ$  (c der wäßrigen Lösung = 0,2185).

	Ber. für $C_{23}H_{30}NO_2SJ$	Gef.
C	52,90	52,13
H	6,01	5,92
J	25,44	25,22

Die Spaltung des Jodmethylates mit Natronlauge lieferte Trimethylamin, das Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf 160° Oxäthyl dimethylamin neben nicht krystallisierenden Produkten.

*Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Äthylthiomethylmorphimethin.*

Sie erfolgt durch halbstündiges Kochen der  $\alpha$ -Base mit 10 Tln. n-Natronlauge und 15 Tln. Alkohol. Das nach Eingießen in das doppelte Volumen Wasser und nach Wegdampfen des Alkohols sich ausscheidende Öl erstarrt beim Abkühlen und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Blättchen, die bei 173—174° (korr.) schmelzen.

Ausbeute 50 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{31}H_{27}NO_2S$	Gef.
C	70,58	70,76
H	7,56	8,11
S	8,96	8,35

Die gleiche Verbindung kann auch direkt aus Bromokodidjodmethylat durch Kochen mit Mercaptan und Natriumalkoholatlösung erhalten werden,<sup>1)</sup> in einer Ausbeute von 65 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{31}H_{27}NO_2S$	Gef.
C	70,58	70,14
H	7,56	8,00
S	8,96	8,62

Eine dritte Bildungsweise<sup>2)</sup> geht vom Chloromethylmorphimethinchlorhydrat<sup>3)</sup> aus, das ebenfalls durch Kochen

<sup>1)</sup> R. Fischer, Inaug.-Diss. Berlin, G. Schade, 1903.

<sup>2)</sup> Hoffmann, Inaug.-Diss. Berlin, G. Schade, 1906.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3031 (1906).

mit Mercaptan und Natriumalkoholat die  $\beta$ -Verbindung liefert.

	Ber. für $C_{21}H_{27}NO_2S$	Gef.
S	8,96	9,19

Das *Jodmethylat* der Base krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, bei 124—125° (korr.) sich zersetzenden Nadeln.

	Ber. für $C_{22}H_{30}NO_2SJ$	Gef.
J	25,45	25,81
S	6,41	6,50

*$\gamma$ -Äthylthiomethylmorphimethin.*

Die heiße Lösung von 1 g  $\gamma$ -Äthylthiokodidjodmethylat in 60 ccm Wasser versetzt man mit 3 ccm 10 n-Natronlauge, kocht kurze Zeit und nimmt nach dem Abkühlen das abgeschiedene Öl in Äther auf. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine ölige Base, deren Jodhydrat aus 10 Tln. Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 179—180° (korr.) krystallisiert. Wurde zur Spaltung alkoholische Natronlauge verwendet, so blieb das Ergebnis das gleiche.

$[\alpha]_D^{20} - 161^\circ$  ( $c$  der wäßrigen Lösung = 0,1955).

	Ber. für $C_{21}H_{28}NO_2SJ$	Gef.
J	26,16	25,78

*$\delta$ -Äthylthiomethylmorphimethin,*

in analoger Weise aus  $\delta$ -Äthylthiokodidjodmethylat erhalten, stellt ein nicht krystallisierendes Öl dar, dessen Jodhydrat in Prismen krystallisiert, die bei 196—197° (korr.) schmelzen.

$[\alpha]_D^{20} + 49^\circ$  ( $c$  der wäßrigen Lösung = 0,2035).

	Ber. für $C_{21}H_{28}NO_2SJ$	Gef.
C	51,85	52,01
H	5,96	5,86
J	26,16	26,18

Auch hier verlief der Versuch, die Base durch Natriumalkoholat umzulagern, negativ. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° ergab neben Oxäthyl-dimethylamin einen stickstofffreien schwefelhaltigen Sirup.

Das *Jodmethylat* des  $\delta$ -Äthylthiomethylmorphimethins bildet, aus 5 Tln. Alkohol umkrystallisiert, Stäbchen vom Schmelzp. 193—195° (korr.).

$[\alpha]_D^{20} + 39^\circ$  (c der wäßrigen Lösung = 0,1925).

	Ber. für $C_{22}H_{30}NO_2SJ$	Gef.
C	52,90	52,73
H	6,01	6,29
J	25,44	25,29

Beim Erhitzen der Lösung von 3 g des  $\delta$ -Jodmethylates in 150 ccm Wasser und 60 ccm 10 n-Natronlauge erfolgt bald die Abspaltung von Trimethylamin.

	Ber. für $C_3H_{10}NAuCl_4$	Gef.
Au	49,42	49,16

Gleichzeitig scheidet sich dabei ein Öl ab, das beim Abkühlen und Reiben erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus 15 Tln. Methylalkohol Prismen vom Schmelzp. 97—100° bildet:

$[\alpha]_D^{20} + 689^\circ$  (c der alkoholischen Lösung = 0,0546).

Die Analyse ergab die beim normalen Verlauf der Hofmannschen Spaltung zu erwartende Zusammensetzung  $C_{19}H_{20}SO_2$ , die einem *Tetrahydrovinylsulfäthylmorphenolmethyläther* entspricht.

	Ber. für $C_{19}H_{20}SO_2$	Gef.	
		I	II
C	73,07	73,08	72,90
H	6,41	6,22	6,73
S	10,25	10,38	10,24

Die Versuche zum weiteren Abbau dieser Verbindung sind noch nicht abgeschlossen.

## II. Über $\beta$ -Äthylthiokodid;

von R. Pschorr.

Unter den vier isomeren Äthylthiokodiden, deren Bildung in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, zeichnet sich die  $\beta$ -Verbindung durch außergewöhnliche Reaktionen aus.

### I. Verhalten gegen Salzsäure.

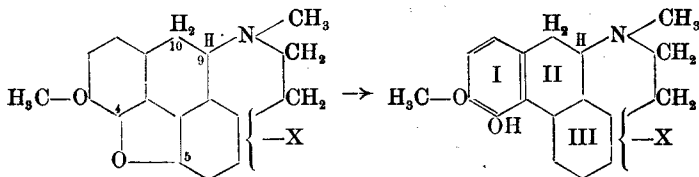
Das  $\beta$ -Äthylthiokodid erleidet in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt eine weitgehende Veränderung unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser:



Das Reaktionsprodukt ist noch eine tertiäre Base und enthält auch noch das *Methoxyl* des Kodeins, zeigt aber zum Unterschied vom Ausgangsmaterial den *Charakter eines Phenols und eines Ketons*, so daß sich die Formel zergliedern läßt in:



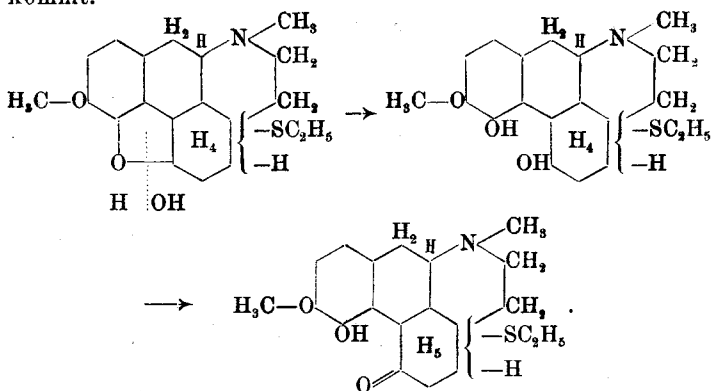
Der Übergang von Kodeinderivaten in Verbindungen mit Phenolcharakter ist bereits wiederholt beobachtet worden und konnte durchweg auf die Aufrichtung des Brückensauerstoffs zum Phenolhydroxyl in Stellung 4 zurückgeführt werden. Die gleiche Erklärung dürfte auch im vorliegenden Falle, bei welchem ebenfalls mit dem Auftreten des Phenolcharakters der Brückensauerstoff verschwindet, zutreffen.



Ohne Analogie ist dagegen die Entstehung des Carbonyls. Es kann sich nur im hydroaromatischen Benzolkern III befinden; denn im Morphin und seinen Derivaten besitzt der Benzolkern I rein aromatischen Charakter,

und im Benzolkern II sind die für den Carbonylsauerstoff allein in Betracht kommenden Stellungen 9, 10 an der Kohlenstoffbrücke durch Stickstoff und additionelle Wasserstoffe eingenommen.

Am einfachsten ließe sich der Reaktionsmechanismus deuten, wenn man auch die Carbonylbildung mit der Aufrichtung des Brückensauerstoffs in engen Zusammenhang bringt. Es bedarf dann nur der naheliegenden Annahme, daß die Sauerstoffbrücke hydrolytisch aufgespalten wird, wodurch im Kern I das Phenolhydroxyl und im Kern III die Enolform des Ketons zustande kommt.



Diese Hypothese, nach welcher der Ketonsauerstoff aus der Sauerstoffbrücke hervorging, wurde jedoch zweifelhaft, als im weiteren Verlauf der Untersuchung nachgewiesen werden konnte, daß die Bildung des Ketons mit einer *Wanderung des Sulfäthyls* verbunden ist. Es besteht daher zur Erklärung des Reaktionsverlaufes noch die zweite Möglichkeit, daß der Eintritt des Carbonylsauerstoffs durch eine intermediäre, hydrolytisch erfolgende Ablösung des Sulfäthyls verursacht wird.<sup>1)</sup>

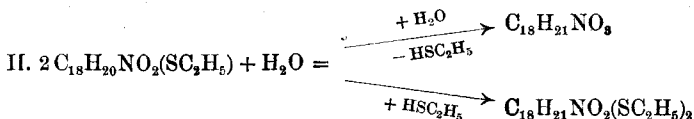
<sup>1)</sup> Von einer Formulierung der sich dadurch ergebenden Möglichkeiten wird um so mehr abgesehen, als es sich der Feststellung entzog, ob den bearbeiteten Verbindungen das Kohlenstoffskelett des Apomorphins oder des Thebenins (vgl. Abhandlung VI. S. 51) zugrunde liegt.



Das Keton  $C_{18}H_{22}NO_3SC_2H_5$  ist nicht das primäre Reaktionsprodukt. Läßt man Salzsäure in der Kälte auf  $\beta$ -Äthylthiokodid einwirken und unterbricht den Versuch rechtzeitig, so lassen sich zwei neue Verbindungen zu gleichen Teilen isolieren, von denen die eine die Zusammensetzung  $C_{18}H_{21}NO_3$ , die andere  $C_{18}H_{21}NO_2(SC_2H_5)_2$  besitzt.

Der Vergleich der Formeln zeigt, daß die erstgenannte *schwefelfreie Base* aus dem Kodid durch Abspaltung von Mercaptan und Aufnahme von Wasser hervorgeht.

Die zweite *schwefelhaltige* Verbindung enthält 1 Mol. Mercaptan mehr als das Ausgangsmaterial und kann nur durch Addition des bei der Bildung des schwefelfreien Produktes freiwerdenden Mercaptans entstanden sein:



In Übereinstimmung damit steht, daß bei Zugabe von Mercaptan die Reaktion ausschließlich in diesem Sinne erfolgt:

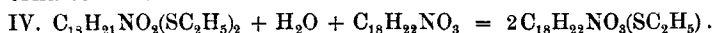


Während die *Dimercaptylverbindung* lediglich ein *Mercaptanadditionsprodukt* des  $\beta$ -Äthylthiokodids darstellt, zeigt die *schwefelfreie Substanz* die *Eigenschaften eines Phenols und eines Ketons*. (Sie ist isomer mit dem Thebainon, einem durch Reduktion von Thebain erhaltenen Keton.<sup>1)</sup>)

Läßt man äquimolekulare Mengen der bei der Reaktion II entstandenen beiden Verbindungen längere Zeit aufeinander in salzsaurer Lösung einwirken oder erhitzt mäßig, so erfährt auch die Dimercaptylverbindung eine Veränderung. Sie nimmt 1 Mol. Wasser auf und gibt 1 Mol. Mercaptan an die schwefelfreie Verbindung

<sup>1)</sup> Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1360 (1905).

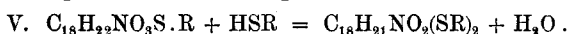
ab, so daß sich als das Endprodukt das schwefelhaltige Keton ergibt, welches durch Erhitzen von  $\beta$ -Äthylthio-  
kodid mit Salzsäure auf dem Wasserbade (Reaktion I)  
erhalten worden war:



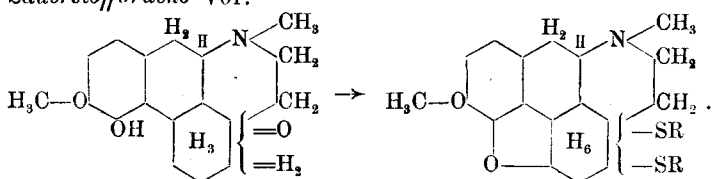
Das „schwefelhaltige“ und das „schwefelfreie“ Keton gehen sehr leicht in einander über. So wird der alkali-  
schen Lösung des „schwefelhaltigen“ Ketons durch Chloro-  
form das „schwefelfreie“ Keton — das, wie andere be-  
kannte, in Alkalien lösliche Morphinderivate, den Cha-  
rakter von Aminophenolen besitzt — fast quantitativ  
entzogen. Fällt man dagegen die alkalische Lösung mit  
Ammoniumcarbonat, so scheidet sich das „schwefelhaltige“  
Keton ab. Das gleiche gilt, wenn eine alkalische, wäßrige  
Lösung von Mercaptan und „schwefelfreiem“ Keton zu  
diesen Versuchen Verwendung findet.

Gegen verdünnte Salzsäure ist das „schwefelhaltige“  
Keton ziemlich beständig. Längeres Erhitzen auf mäßige  
Temperaturen bewirkt nur eine allmähliche Zersetzung,  
dagegen erfolgt in der Siedehitze der Lösung rasch die  
Spaltung in Mercaptan und „schwefelfreies“ Keton.<sup>1</sup>

Sehr auffallend ist die Eigenschaft der Ketone,  
durch Addition von Mercaptan die nach der Gleichung III  
entstandene Dimercaptylverbindung zurückzubilden. Die  
Aufnahme des zweiten Moleküls Mercaptan ist von einer  
Abspaltung von Wasser begleitet:

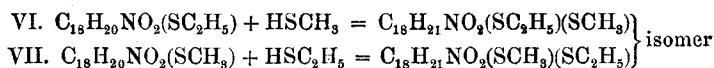


*Gleichzeitig wird damit der Phenolcharakter aufgehoben.*  
Da die Dimercaptylverbindung im Gegensatz zu den Phenol-  
ketonen den Brückensauerstoff des Kodeins noch ent-  
hält, so liegt hier zum ersten Male *Rückbildung der*  
*Sauerstoffbrücke* vor.

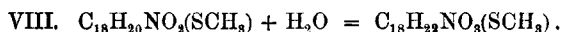


Diese Rückbildung fand in zwei weiteren, unten ausgeführten Fällen ihre Bestätigung.

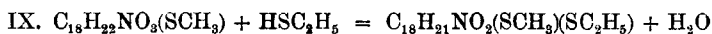
Dadurch, daß es gelang, die Dimercaptylverbindung sowohl ausgehend vom  $\beta$ -Äthylthiokodid wie vom schwefelhaltigen Keton herzustellen (III bzw. V), war es möglich, die Wanderung des Sulfäthyls bei der eingangs erwähnten Bildung des schwefelhaltigen Ketons aus  $\beta$ -Äthylthiokodid nachzuweisen. Denn es lassen sich in gleicher Weise auch die Dimercaptylverbindungen mit zwei verschiedenen Sulfalkylen erhalten. So entstehen zwei isomere Produkte, je nachdem man an  $\beta$ -Äthylthiokodid *Methyl*sulphydrat addiert oder an das der  $\beta$ -Äthylthioverbindung völlig analoge  $\beta$ -*Methyl*thiokodid *Äthyl*sulphydrat anlagert:



Das  $\beta$ -*Methyl*thiokodid liefert beim Erwärmen mit Salzsäure ein Keton, das den Sulf*methyl*rest enthält:



Die hieraus durch Addition von *Äthyl*sulphydrat entstehende Verbindung



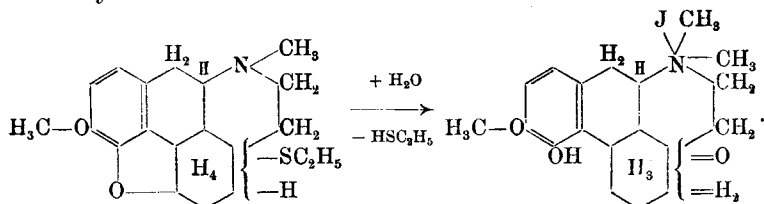
ist jedoch nicht identisch mit der Dimercaptylverbindung, die ebenfalls aus *Methyl*thiokodid hervorging (VII), sondern jener, die aus *Äthyl*thiokodid und *Methyl*sulphydrat entsteht (VI).

Daraus geht hervor, daß beim Übergang des  $\beta$ -Äthylthiokodids in das „schwefelhaltige“ Keton eine Verschiebung des Sulfäthyls stattfindet. Sie läßt sich einwandfrei dadurch erklären, daß als Zwischenprodukt das „schwefelfreie“ Keton auftritt, das Mercaptan nicht an der Stelle addiert, an welcher vorher im Kodid der Sulfäthylrest haftete, sondern an jener, an der auch im Kodid die Addition erfolgt.

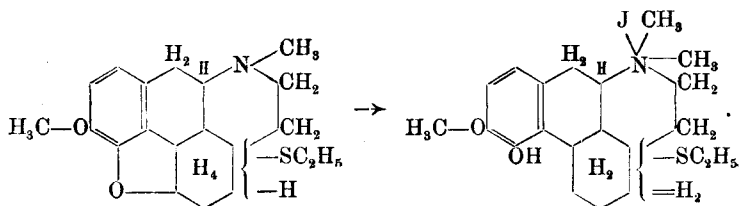
## II. Das Verhalten gegen Jodmethyl.

Versucht man das Jodmethylat des  $\beta$ -Äthylthiokodids in absolut alkoholischer Lösung in der Wärme herzustellen, so resultiert ein schmieriges Gemenge; war jedoch bei der Einwirkung von Jodmethyl Wasser zugegen, so krystallisiert das Jodmethylat ohne Schwierigkeit.

Der Reaktionsverlauf ist in letzterem Falle — abgesehen von der Methylierung am Stickstoff — der gleiche wie bei der Einwirkung von Salzsäure in der Siedehitze. Das Jodmethylat ist identisch mit dem Jodmethylat des schwefelfreien Ketons.

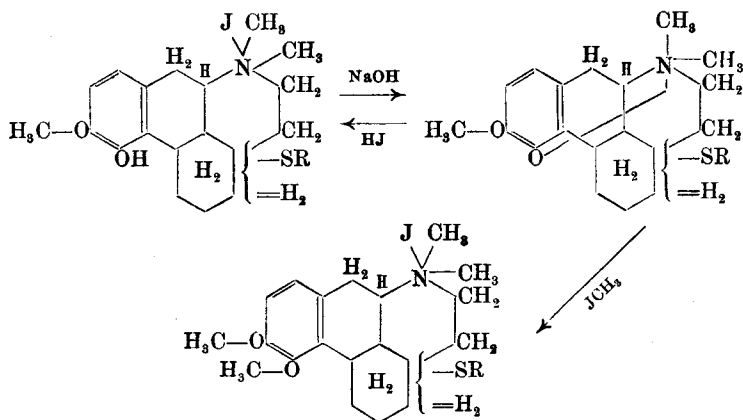


Ein anderes Resultat wird erhalten, wenn die Einwirkung von Jodmethyl in *wasserfreier* (Chloroform-) Lösung und in der Kälte erfolgt. Auch dann beschränkt sich die Reaktion nicht auf die Anlagerung von Jodmethyl an den Stickstoff, vielmehr wird auch hier der Brückensauerstoff zum Phenylhydroxyl aufgerichtet, doch unterbleibt die Abspaltung von Mercaptan sowie die Aufnahme von Wasser, so daß kein Carbonyl im Kern III auftritt:



Bei keinem anderen Morphinderivat ist bisher eine analoge Einwirkung von Jodmethyl, die eine Veränderung der Sauerstoffbrücke herbeiführt, beobachtet worden. Um den Einwand auszuschließen, das vielleicht freie Säure entstanden wäre und die Umsetzung veranlaßt

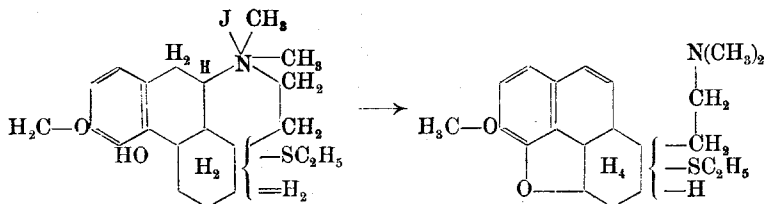
habe, wurde der gleiche Versuch unter Schütteln mit Kaliumcarbonat durchgeführt, doch blieb das Ergebnis das gleiche. Auch ist es ausgeschlossen, daß die saure Natur der Verbindung durch einen Methin- oder Methylenwasserstoff bedingt sei; denn das Phenolhydroxyl konnte auch durch andere charakteristische Reaktionen nachgewiesen werden. Durch Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylprodukt. Alkalien in der Kälte verwandeln das Jodmethylat — wie es vom Morphinjodmethylat bekannt ist — in ein Betain, das mit Jodwasserstoff das Jodmethylat zurückbildet und mit Jodmethyl ohne Gegenwart von Alkalien am Sauerstoff alkyliert wird:



Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol und Jodmethyl erfolgt die Abspaltung von Mercaptan und die Aufnahme von Wasser unter Bildung des Jodmethylates des schwefel-freien Ketons.

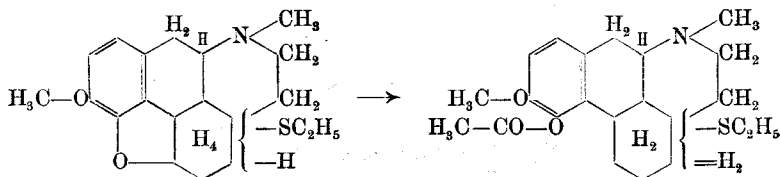
*Alkalien in der Wärme* bewirken eine Umsetzung in doppelter Hinsicht: Es wird die normale Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes zur „Methin“base herbeigeführt, andererseits findet unter Verlust des Phenolcharakters die *Rückbildung der Sauerstoffbrücke* statt. Die Methinbase ist unlöslich in Alkalien und identisch mit dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen  $\beta$ -Äthyl-

thiomethylmorphimethin. Aus den dort angegebenen Bildungsweisen, z. B. aus Chloromethylmorphimethin, ist ersichtlich, daß dieser Methinbase der Brückensauerstoff zukommt.



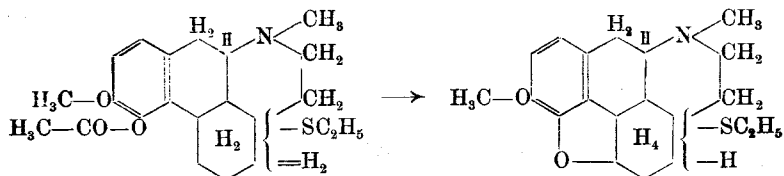
### III. Das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid.

Essigsäureanhydrid bei 100° verändert das  $\beta$ -Äthylthiokodid in gleicher Richtung wie Jodmethyl in wasserfreier Lösung. Die Sauerstoffbrücke wird unter gleichzeitiger Acetylierung des entstandenen Phenolhydroxyls aufgespalten, im übrigen bleibt der Komplex unverändert.



Das Jodmethylat der Acetylverbindung ist identisch mit dem Acetylderivat des eben erwähnten, in wasserfreier Lösung entstandenen Jodmethylates. Dementsprechend erfährt auch die Acetylverbindung durch Salzsäure die Umwandlung in ein Derivat des „schwefelfreien“ Ketons.

Auch von Acetylverbindung ausgehend führt das Erwärmen mit Alkalien eine *Rückbildung der Sauerstoffbrücke* herbei. Zunächst tritt Verseifung ein, doch bleibt die Reaktion nicht bei der Bildung des freien Phenolhydroxyls stehen, vielmehr erfolgt die Angliederung des Sauerstoffs am Kern III, unter *Rückbildung des  $\beta$ -Äthylthiokodids*.



Die Aufrichtung des Brückensauerstoffs zum Phenolhydroxyl in wasserfreier Lösung, bei welcher das Molekül des Kodids im übrigen keine Veränderung erleidet, kann nur dadurch zustande kommen, daß der Sauerstoff unter Zuhilfenahme der additionellen Wasserstoffe von dem tetrahydrierten Benzolkern III sich ablöst und daß letzterer unter Eintritt einer Doppelbindung in ein dihydriertes System übergeht.

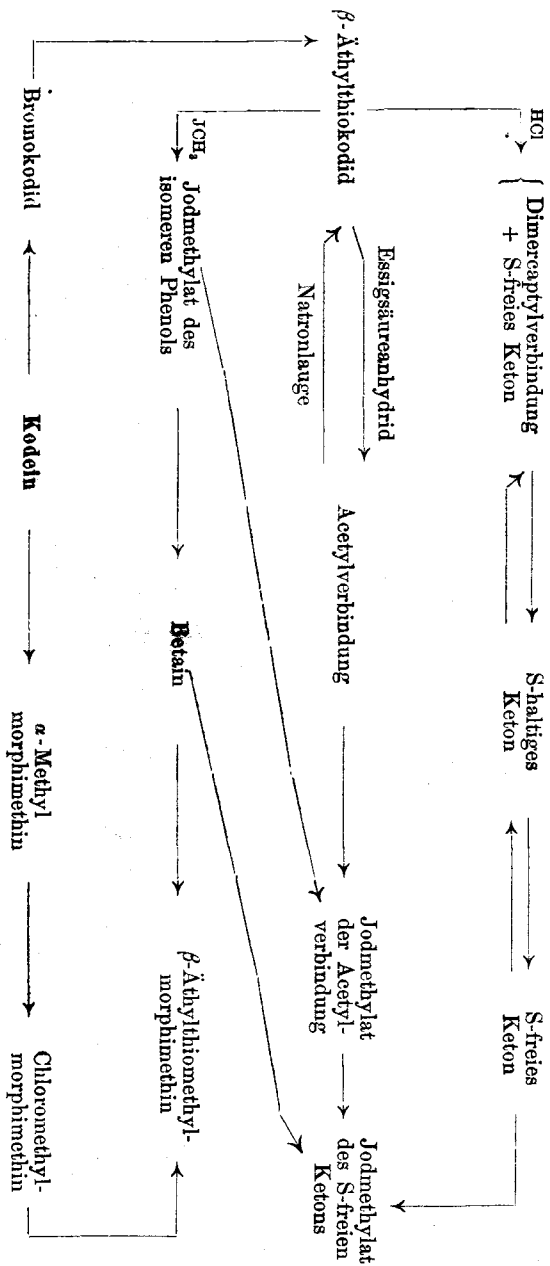
Die Rückbildung der Sauerstoffbrücke läßt sich andererseits nur durch die Addition des Phenolhydroxyls an die bei der Ablösung des Sauerstoffs entstandene Doppelbindung erklären.

Zahlreiche Versuche, von den schwefelhaltigen Verbindungen oder vom schwefelfreien Keton aus zu bekannten oder neuen einfacheren Morphinderivaten oder Spaltprodukten zu gelangen, wurden angestellt, sie scheiterten jedoch an der geringen Krystallisationsfähigkeit der entstandenen Substanzen.

Der Zusammenhang der besprochenen Verbindung ist zum leichteren Überblick in umstehender Tabelle nochmals wiedergegeben:

Die geschilderten Umsetzungen scheinen nicht auf das  $\beta$ -Äthylthiokodid beschränkt zu sein. Wie ein kurzer orientierender Versuch zeigte, liefert auch das von Knorr und Hörlein dargestellte *Pseudokodeinon* mit *Mercaptan* ein additionelles Produkt, dessen *Jodmethylat* sich als *löslich in Alkalien* erweist.

Die Neigung des Morphinsystems zu anormalen Reaktionen konnte wiederholt auch in anderen Fällen festgestellt werden. Es sei hier nur hingewiesen auf die auffallende Ablösung des Komplexes  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-$





vom Phenanthrenkern beim Abbau des Morphins unter Bildung von Phenanthrolen, ferner auf die Verschiebung von Sauerstoff beim Übergang von Morphin in Thebenin<sup>1)</sup> und schließlich auf die Wanderung der stickstoffhaltigen Seitenkette, die entweder bei der Bildung von Apomorphin oder jener von Thebenin stattfindet. Diese Reaktionen, die zum Teil ohne Analogie sind, werden am Beispiel des  $\beta$ -Äthylthiokodids besser verständlich. Es zeigt, wie leicht der partiell hydrierte Benzolkern III seine Hydrierungsstufe verändert, und wie leicht die Abspaltung und Addition von Atomgruppen stattfinden kann, was sowohl die Verschiebung von Substituenten wie die Aufrichtung und Rückbildung des Brückensauerstoffs ermöglicht.

Bei diesen Untersuchungen erfreute ich mich der Hilfe der Herren Jablonski, Einbeck und La Forge. Für ihre wertvolle Unterstützung spreche ich ihnen auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.

### Experimentelles.

(Zum Teil gemeinsam mit Herrn *Krech* bearbeitet.)

#### I. Verhalten des $\beta$ -Äthylthiokodids gegen Salzsäure in der Kälte: Bildung von Diäthylthiokodid und schwefelfreiem Keton.

Suspendiert man 1 g feingepulvertes  $\beta$ -Äthylthiokodid in 8 ccm Wasser und fügt 2,9 ccm n-Salzsäure hinzu, so tritt zunächst Lösung ein, nach kurzem Stehen aber scheidet sich beim Reiben mit dem Glasstab das *Chlorhydrat* des Kodids in prismatischen Stäbchen ab, das sehr empfindlich ist und sich leicht unter Abgabe von Mercaptan zersetzt.

0,1796 g gaben 0,0681 AgCl.

0,1825 g „ 0,1025 BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>2</sub>SCl

Cl 9,35

S 8,53

Gef.

9,37

7,71

<sup>1)</sup> Vergl. Abhandlung IV. S. 51.

Durch Lösen des Salzes in Wasser und Fällen mit Sodalösung wird das  $\beta$ -Äthylthiokodid zurückgewonnen.

Bleibt jedoch die Lösung des  $\beta$ -Kodids in der berechneten Menge  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure 18 Stunden stehen, so färbt sie sich gelb und enthält dann die Chlorhydrate zweier verschiedener Basen, die sich durch ihr Verhalten gegen Natronlauge trennen lassen. Die eine der Basen wird aus der sauren Lösung durch dieses Reagens als flockiger Niederschlag gefällt, während die zweite aus dem alkalischen Filtrat durch Ammoniumcarbonat abgeschieden wird.

1. *Diäthylthiokodid*. Die erstgenannte, in Alkalien unlösliche Fällung läßt sich nicht krystallinisch erhalten, doch liefert sie ein *Jodmethylat*, das aus 15 Tln. Alkohol in glänzenden, zwischen 140 und 150° schmelzenden Blättchen aus 60 Tln. Wasser in Nadeln krystallisiert und sich bei 212—213° (korr.) zersetzt.

0,1377 g	gaben	0,0603	AgJ.	
0,1896 g	„	0,1677	BaSO <sub>4</sub> .	
	Ber. für	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> J		Gef.
J		23,22		23,66
S		11,70		12,14

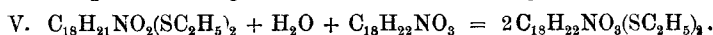
Das Jodmethylat ist im Gegensatz zur Base löslich in Natronlauge. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei den unten beschriebenen analogen Dimercaptylverbindungen stets beobachtet.

2. „*Schwefelfreies*“ *Keton*. Aus dem oben erwähnten alkalischen Filtrat wird durch Ammoniumcarbonat eine schwefelfreie Base C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> vom Schmelzp. 145—147° gefällt, die identisch ist mit dem durch *Kochen* mit verdünnter Salzsäure aus  $\beta$ -Äthylthiokodid erhaltenen Produkt, das später eingehend beschrieben wird.

0,1561 g	(getrocknet)	gaben	0,4140	CO <sub>2</sub>	und	0,0984	H <sub>2</sub> O.
0,1842 g	( „ )	„	7,5	cem	Stickgas	bei	18° und
			760	mm	Druck.		
	Ber. für	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>				Gef.	
C		72,24				71,75	
H		7,02				7,00	
N		4,66				4,70	

Diese Umsetzung wird erheblich beschleunigt, wenn ein Überschuß von 2n-Salzsäure (5 Mol.) zur Einwirkung auf  $\beta$ -Äthylthiokodid gelangt. Es hat dann bereits nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde zu je 40 Proz. der Theorie die Bildung der beiden Reaktionsprodukte stattgefunden.

Läßt man aber diese Lösung 48 Stunden stehen, so wirken diese beiden Verbindungen aufeinander ein unter Bildung des nachgenannten schwefelhaltigen Ketons.



Das gleiche ist der Fall, wenn man die Lösung äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten in 5 Mol. Salzsäure die angegebene Zeit sich selbst überläßt.

## II. Verhalten des $\beta$ -Äthylthiokodids gegen Salzsäure bei mäßigem Erwärmen. Bildung des „schwefelhaltigen“ Ketons.

Erwärmt man  $\beta$ -Äthylthiokodid mit 5 Mol. 2n-Salzsäure auf dem Wasserbade, so ergibt eine nach 20 bis 30 Minuten entnommene Probe auf Zusatz von Natronlauge nach vorübergehender Fällung eine klare hellgelbe Lösung. Sobald dies der Fall ist, wird abgekühlt, mit Sodalösung gefällt und der zunächst amorphe, bald krystallinisch werdende Niederschlag aus 5 Tln. Aceton umkrystallisiert. Die Verbindung bildet lanzettförmige Blättchen und Stäbchen, sie enthält nach einmaligem Umkrystallisieren Krystallwasser und schmilzt bei  $121-127^\circ$ . Nach weiterem Umkrystallisieren aus Aceton wird sie frei von Krystallwasser erhalten und schmilzt dann bei  $182^\circ$ . Die Ausbeute beträgt trotz des bei der Reaktion auftretenden Mercaptangeruches etwa 80 Proz. der Theorie.

0,1857 g gaben 0,4301  $\text{CO}_2$  und 0,1272  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2238 g „ 0,1323  $\text{BaSO}_4$ .

0,1680 g erlitten bei  $60^\circ$  im Vakuum 0,0084 g Gewichtsverlust.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	Gef.
C	63,32	63,17
H	7,65	7,49
S	8,46	8,18
$\text{H}_2\text{O}$	4,75	5,00

0,1830 g (getrocknet) gaben 0,4480 CO<sub>2</sub> und 0,1229 H<sub>2</sub>O.  
 0,0961 g ( „ „ ) „ 0,0587 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> S	Gef.
C	66,48	66,77
H	7,48	7,51
S	8,86	8,39

Die Base ist löslich in Natronlauge und wird aus der alkalischen Lösung durch Ammoniumcarbonat gefällt.

Das *Jodhydrat* des „schwefelhaltigen“ Ketons krystallisiert aus 25 Tln. Alkohol in dünnen verfilzten Nadeln, die sich bei 222—223° (korr.) zersetzen.

0,1895 g gaben 0,0910 AgJ.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> SBJ	Gef.
J	25,95	29,94

Das *Jodmethylat* des „schwefelhaltigen“ Ketons scheidet sich auf Zusatz von Jodmethyl zur Lösung der Base in 8 Tln. Aceton nach kurzem Stehen in glänzenden Nadelchen vom Zersetzungsp. 241° (korr.) ab.

0,2085 g gaben 0,0938 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>3</sub> SJ	Gef.
S	6,36	6,18

Die Ketonnatur der Base ist erwiesen durch die Bildung eines *Oxims*. Man stellt es in essigsaurer Lösung her, fällt diese mit Kaliumcarbonat, nimmt den Niederschlag in Chloroform auf, löst den Chloroformrückstand in 175 Tln. Alkohol und engt auf etwa  $\frac{1}{3}$  des Volumens ein. Das Oxim krystallisiert in büschelförmig vereinten Stäbchen vom Schmelzp. 258° (korr.).

0,1890 g gaben 12,3 ccm Stickgas bei 17° und 762 mm Druck.  
 0,1591 g „ 0,0900 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	Gef.
N	7,44	7,57
S	8,51	7,75

Wird die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzt, so entsteht unter Abgabe von Mercaptan das „schwefelfreie“ Keton vom Schmelzp. 145—147°. Das Jodhydrat dieser Base krystallisiert aus Wasser in charakteristischen zu Büscheln vereinigten Stäbchen, die

Krystallwasser enthalten und den doppelten Schmelzpunkt  $165^{\circ}$  und etwa  $265^{\circ}$  zeigen.

0,1655 g gaben 0,0884 AgJ.

0,1555 g „ 0,2773  $\text{CO}_2$  und 0,0790  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$		Gef.
C	48,53	48,63
H	5,39	5,64
J	28,54	28,80

### III. Verhalten des $\beta$ -Äthylthiokodids gegen Salzsäure in der Siedehitze. Bildung des „schwefelfreien“ Ketons.

Beim Kochen von  $\beta$ -Äthylthiokodid mit verdünnter Salzsäure entweicht Mercaptan. Man erhitzt 3,4 g des Kodids mit 5 Mol. 2n-Salzsäure so lange zum Sieden, bis der Geruch nach Mercaptan nicht mehr wahrgenommen werden kann, was nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde der Fall ist. Die neue Base wird am besten durch Zusatz von 10 g gepulvertem Jodkalium zur heißen salzsauren Lösung als Jodhydrat gefällt, das sich zunächst halbfest abscheidet und beim Reiben und Abkühlen körnig wird. Durch eventuell wiederholtes Umkrystallisieren aus 6 Tln. Wasser wird das Jodhydrat des „schwefelfreien“ Ketons von geringen schwefelhaltigen Beimengungen befreit. Es krystallisiert in Stäbchen, die fächerförmig angeordnet sind und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Substanz schmilzt bei  $165^{\circ}$ , wird wieder fest und zersetzt sich bei etwa  $265^{\circ}$ , nach Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Zersetzungspunkt bei  $265^{\circ}$ . Die Verbindung ist löslich in Alkalien.

0,1543 g verloren bei  $130^{\circ}$  im Vakuum 0,0057 g.

0,2016 g gaben 0,1070 AgJ.

0,2009 g „ 0,1050 AgJ.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$		Gef.
$\text{H}_2\text{O}$	4,04	3,70
J	28,54	28,68 28,25

Zur Isolierung der Base löst man das gereinigte Jodhydrat in 50 Tln. Wasser und setzt langsam stark verdünntes Ammoniak hinzu. Hierdurch wird das „schwefel-

*freie* "Keton als fein krystallinischer Niederschlag gefällt, der bereits den Schmelzpunkt der reinen Verbindung 145—147° zeigt. Aus 13 Tln. Essigester erhält man prismatische Platten, die in der Hitze in 3 Tln. Alkohol oder 200 Tln. Äther löslich sind.

0,1931 g in 10 ccm alkoholischer Lösung drehen im 1 dcm-

Rohr — 0,82°,  $[\alpha]_D^{20} = -42,5$ .

0,1832 g verloren bei 105° im Vakuum 0,0049 g.

0,1505 g „ „ 105° „ „ 0,0046 g.

0,1613 g gaben 0,4145 CO<sub>2</sub> und 0,1099 H<sub>2</sub>O.

0,1853 g „ nach Zeißel 0,1466 AgJ.

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> + ½ H <sub>2</sub> O		Gef.	
C	70,13	69,95	70,08
H	7,19	7,52	7,62
H <sub>2</sub> O	2,92	2,68	3,05
OCH <sub>3</sub>	10,06	10,47	

0,1587 g (getrocknet) gaben 0,4203 CO<sub>2</sub> und 0,1021 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>		Gef.	
C	72,24	72,23	
H	7,02	7,14	

Das *Jodmethylat* krystallisiert aus Wasser in Blättchen vom Zersetzungsp. 251°, es ist in der Hitze löslich in 15 Tln. Wasser, 20 Tln Methylalkohol oder 150 Tln. Äthylalkohol.

0,1750 g gaben 0,3310 CO<sub>2</sub> und 0,0880 H<sub>2</sub>O.

0,2429 g „ 0,1282 AgJ.

Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> J		Gef.	
C	51,70	51,58	
H	5,44	5,56	
J	28,77	28,52	

Der Phenolcharakter des „schwefelfreien“ Ketons, der sich schon durch die Löslichkeit in Alkalien zu erkennen gab, konnte auch durch Acetylierung erwiesen werden.

Man erhält die Lösung des Ketons in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid, dem etwas Natriumacetat zugesetzt ist, ½ Stunde im gelinden Sieden, dekantiert das beim Abkühlen in flachen Nadeln sich abscheidende Produkt mit Essigäther und löst es in

Wasser. Der auf Zusatz von Jodkalium sich bildende Niederschlag wird bald krystallinisch und liefert beim Umkrystallisieren aus Wasser Nadeln vom Zersetzungspunkt  $269^{\circ}$ .

0,1590 g (bei  $110^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) gaben 0,3012  $\text{CO}_2$   
und 0,0796  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1337 g (bei  $110^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) gaben 0,3732  $\text{CO}_2$   
und 0,0994  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1748 g (bei  $110^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) gaben 0,0858 Ag.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{J}$		Gef.
C	52,18	51,66	52,53
H	5,88	5,60	5,74
J	26,29		26,53

Das *Chlorhydrat* des *Oxims* des schwefelfreien Ketons scheidet sich krystallinisch ab, wenn man das Keton in essigsaurer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat einige Stunden stehenläßt. Es krystallisiert aus 20 Thn. Wasser in Nadeln vom Zersetzungsp.  $282-283^{\circ}$ .

0,1946 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 757 mm Druck.

0,1828 g „ 0,0737 AgCl.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$	Gef.
N	7,99	7,84
Cl	10,13	9,97

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates wird das freie *Oxim* mit Soda gefällt und mit Chloroform aufgenommen. Aus 80 Thn. Essigester krystallisiert es in Blättchen, die bei  $175-177^{\circ}$  sich zersetzen.

0,1590 g (bei  $130^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) gaben 0,3992  $\text{CO}_2$   
und 0,0991  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1878 g (bei  $130^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) gaben 14 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 767 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	Gef.
C	68,80	68,52
H	7,01	6,92
N	8,92	8,69

Das *Semicarbazon* wird in essigsaurer Lösung gebildet, und nach dem Füllen mit konz. Pottaschelösung in Chloroform aufgenommen. Der Chloroformrückstand krystallisiert beim Anreiben mit Essigester und wird

aus 40 Tln. Alkohol in dünnen Stäbchen vom Zersetzungspunkt 247—248° gewonnen. Auch dieses Semicarbazon ist löslich in Alkalien und wird durch Kohlensäure unverändert wieder gefällt.

0,1533 g gaben 0,3599 CO<sub>2</sub> und 0,0881 H<sub>2</sub>O.

0,1541 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Gef.
C	64,05	64,02
H	6,74	6,39
N	15,73	15,56

#### IV. Addition von Mercaptan an $\beta$ -Alkylthiodide.

Wie oben ausgeführt wurde, entstehen bei der Einwirkung von Salzsäure auf  $\beta$ -Äthylthiodid zu gleichen Teilen das schwefelfreie Keton und Diäthylthiodid. Ausschließlich wird das letztere erhalten, wenn bei der Einwirkung von Salzsäure Mercaptan im Überschuß zugegen ist.

Dialkylthiodide mit verschiedenen Alkylen entstehen, wenn man dabei ein anderes Mercaptan, als es zur Darstellung der Monoverbindung aus Bromodid Verwendung fand, zur Addition wählt.

Die dabei gewonnenen *Basen* erweisen sich durchweg als in *Alkalien unlöslich*, während ihre *Jodmethylate löslich* in Alkalien sind.

##### *$\beta$ -Äthylthiodid und Äthylmercaptan.*

Löst man 1 g  $\beta$ -Äthylthiodid in 3,5 ccm n-Salzsäure und 30 ccm Wasser, fügt 2 ccm Äthylmercaptan und 10 ccm Alkohol hinzu und läßt die Lösung 16 Stunden stehen, so wird beim Eingießen in gut gekühlte Natronlauge ein breiartiger Niederschlag gefällt, der beim Dekantieren und Durchkneten mit kaltem Wasser fest wird. Die Base konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Das *Jodmethylat* des Diäthylthiodids bildet sich rasch in konz. alkoholischer Lösung und kann aus 15 Tln. Alkohol in schimmernden Blättchen vom Schmelz-



punkt 146—150° oder aus Wasser in glänzenden Nadeln vom Zersetzungsp. 208—209° erhalten werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1554 g (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben 0,2892 CO<sub>2</sub> und 0,0942 H<sub>2</sub>O.

0,1377 g (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben 0,0603 AgJ.

0,1896 g ( „ 100° „ „ „ ) „ 0,1677 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> J	Gef.
C	50,45	50,75
H	6,21	6,74
S	11,63	12,14
J	23,22	23,66

### *$\beta$ -Äthylthiokodid und Methylmercaptan.*

Aus der Lösung von 3 g  $\beta$ -Äthylthiokodid in 36 ccm warmem Alkohol wird durch rasches Abkühlen die Base fein krystallinisch abgeschieden. Auf Zusatz eines Überschusses an Methylmercaptan, sowie von 9 ccm n-Salzsäure und 75 ccm Wasser erfolgt allmählich Lösung. Man läßt diese 18 Stunden verschlossen stehen, gießt dann in 30 ccm n-Natronlauge und äthert den flockigen Niederschlag aus. Der ölige Ätherrückstand krystallisiert beim Anreiben mit Methylalkohol; beim Umkrystallisieren aus 3 Tln. dieses Lösungsmittels wird das Äthylmethyldithiokodid in Tafelchen erhalten, die bei 71—73° schmelzen.

0,1608 g erlitten bei 66° im Vakuum 0,0126 g Gewichtsverlust.

0,1700 g (getrocknet) gaben 0,4013 CO<sub>2</sub> und 0,1144 H<sub>2</sub>O.

0,1482 g „ „ 0,1804 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH	Gef.
CH <sub>3</sub> OH	7,56	7,83
	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gef.
C	64,45	64,37
H	7,41	7,45
S	16,37	16,73

Das *Jodmethylat* der Äthylmethylverbindung krystallisiert aus etwa 18 Tln. Alkohol in schimmernden Blättchen vom Zersetzungsp. 146—147°.

0,0386 g in 20 ccm wäßriger Lösung drehten im 2 dem-Rohr  
+ 0,093°,  $[\alpha]_D^{20} + 24,0$ .

0,1637 g (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben 0,0723 AgJ.

0,2280 g ( „ 100° „ „ „ ) „ 0,1931 BaSO<sub>4</sub>.

0,1821 g ( „ 100° „ „ „ ) „ 0,3297 CO<sub>2</sub> u.  
0,1012 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> SJ	Gef.
C	49,53	49,38
H	6,00	6,22
J	23,83	23,87
S	12,01	11,63

Eine dem eben erwähnten Äthylmethylthiokodid isomere Verbindung ergab sich, als an  $\beta$ -Methylthiokodid Äthylmercaptan addiert wurde.

### *$\beta$ -Methylthiokodid*

wird erhalten, wenn man 5 g Bromokodid mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in 60 ccm Alkohol und 2,5 ccm Methylmercaptan unter Durchleiten von Wasserstoff am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen in Eiswasser fällt das  $\beta$ -Methylthiokodid amorph aus, der Niederschlag verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus 2 Tln. Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 124—125°.

0,1621 g gaben 0,4104 CO<sub>2</sub> und 0,1002 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S	Gef.
C	69,30	69,05
H	6,99	6,91

Das  $\beta$ -Methylthiokodid zeigt analoge Reaktionen wie die  $\beta$ -Äthylverbindung, so entsteht mit verdünnter Salzsäure beim Kochen das „schwefelfreie“ Keton, durch Erwärmen auf dem Wasserbade dagegen ein in Alkalien lösliches Keton, das den *Sulfmethylrest* enthält. Letzteres krystallisiert aus 5 Tln. Alkohol in Prismen, die bei 141—142° schmelzen.

0,1514 g gaben 0,3637 CO<sub>2</sub> und 0,1026 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S	Gef.
C	65,70	65,52
H	7,20	7,58

*$\beta$ -Methylthiokodid und Äthylmercaptan.*

Man versetzt die Lösung von 3 g  $\beta$ -Methylthiokodid in 36 ccm Alkohol mit 5 ccm Äthylmercaptan, fügt dann 8,8 ccm n-Salzsäure und 75 ccm Wasser hinzu und nimmt nach etwa 20 stündigem Stehen die oben beim Isomeren angegebene Aufarbeitung vor. Das Methyläthylthiokodid wird nach Verdampfen des Äthers aus 2 Tln. Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildet Prismen, die bei 112—115° schmelzen.

0,1503 g (bei 75° im Vakuum getrocknet) gaben 0,3555 CO<sub>2</sub> und 0,1003 H<sub>2</sub>O.

0,1657 g (bei 75° im Vakuum getrocknet) gaben 0,2003 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gef.
C	64,45	64,51
H	7,41	7,40
S	16,37	16,56

Das Jodmethylat der Base scheidet sich aus 3 Tln. Alkohol in Blättchen ab, die sich bei 184° zu zersetzen beginnen.

0,1096 g gaben (bei 105° im Vakuum getrocknet) 0,1926 CO<sub>2</sub> und 0,0626 H<sub>2</sub>O.

0,0402 g in 20 ccm wäßriger Lösung drehten im 2 dem-Rohr + 0,1350° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 33,6.

*Addition von Mercaptan an das „schwefelfreie“ Keton.*

Läßt man die alkoholische Lösung des Ketons mit Mercaptan 1 Stunde stehen, so wird durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Aceton das gleiche „schwefelhaltige“ Keton vom Schmelzp. 121—127° erhalten, das auch bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf  $\beta$ -Äthylthiokodid bei Wasserbadtemperatur entsteht. Es gelangte hier als Jodhydrat zur Analyse.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> SHJ	Gef.
S	6,54	6,74

Die gleiche Verbindung resultiert, wenn die mit Mercaptan versetzte Lösung des „schwefelfreien“ Ketons in Natronlauge mit Ammoniumcarbonat gefällt wird. Zieht man jedoch die Lösung ohne Zusatz von Ammonium-

carbonat mit Chloroform aus, so wird das „schwefelfreie“ Keton unverändert zurückgewonnen.

Erfolgt dagegen die Einwirkung von Mercaptan auf das „schwefelfreie“ oder „schwefelhaltige“ Keton bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, so hat sich nach mehreren Stunden Diäthylthiokodid gebildet, das als Jodmethylat charakterisiert wurde. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus 15 Tln. Alkohol den Schmelzpunkt  $147\text{--}152^\circ$ , aus 60 Tln. Wasser den Zersetzungspunkt  $212\text{--}213^\circ$  und gab mit dem oben beschriebenen Jodmethylat des Diäthylthiokodids aus  $\beta$ -Äthylthiokodid und Mercaptan gemischt keine Depression.

In analoger Weise kann an das „schwefelfreie“ Keton in alkalischer oder neutraler Lösung Methylsulfhydrat addiert werden, wobei ein Methylthioketon  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$  entsteht, das bei  $143\text{--}144^\circ$  schmilzt und identisch ist mit dem bereits erwähnten Produkt, das aus  $\beta$ -Methylthiokodid beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erhalten wird.

Setzt man dieses Methylthioketon der Einwirkung von Äthylmercaptan bei Gegenwart eines Überschusses an Salzsäure in verdünnt alkoholischer Lösung aus, so wird beim Eingießen in gekühlte Natronlauge ein amorphes Produkt gefällt, das sich nicht krystallinisch erhalten läßt. Mit Jodmethyl liefert es jedoch ein gut krystallisierendes Jodmethylat, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol sich bei  $145\text{--}147^\circ$  zersetzt.

0,1466 g (bei  $100^\circ$  im Vakuum getrocknet) gaben 0,2634  $\text{CO}_2$   
und 0,0899  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1406 g (bei  $100^\circ$  im Vakuum getrocknet) gaben 0,1548  $\text{BaSO}_4$ .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{S}_2\text{J}$	Gef.
C	49,53	49,00
H	6,00	6,86
S	12,01	12,01

0,0486 g drehten in 20 cem wäßriger Lösung im 2 dem-Rohr  
+  $0,12^\circ [\alpha]_D^{20} = +24,7$ .

Man hätte erwarten sollen, daß diese aus dem Methylthioketon und Äthylmercaptan entstandene Ver-

bindung identisch sei mit dem Dimercaptylprodukt vom Zersetzungsp.  $184^{\circ}$  und der spezifischen Drehung  $+33,6^{\circ}$ , das aus  $\beta$ -Methylthiokodid und Äthylmercaptan hervorgeht. Wie aus der Übereinstimmung im Zersetzungspunkt  $145\text{--}147^{\circ}$  und der spezifischen Drehung  $+24,7^{\circ}$  hervorgeht, ist es jedoch identisch mit der Dimercaptylverbindung, die aus  $\beta$ -Äthylthiokodid durch Addition von Methylmercaptan zustande kommt.

## V. Einwirkung von Jodmethyl auf $\beta$ -Äthylthiokodid.

1. *In wäßrig-alkoholischer Lösung.* Erhitzt man  $\beta$ -Äthylthiokodid mit 20 Tln. Alkohol, 5 Tln. Wasser und 0,5 ccm Jodmethyl 1 Stunde im Rohr auf  $100^{\circ}$ , so resultiert eine stark nach Mercaptan riechende Lösung, aus der nach dem Einengen das Jodmethylat des „schwefelfreien“ Ketons vom Schmelzp.  $251^{\circ}$  auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proz. der Theorie.

0,1750 g gaben 0,3310  $\text{CO}_2$  und 0,0880  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{J}$	Gef.
C	51,70	51,58
H	5,44	5,56

Wird der Versuch in absolut alkoholischer Lösung ausgeführt, so werden nur amorphe Produkte erhalten.

2. *In Chloroformlösung.* Wird die Lösung von 7 g  $\beta$ -Äthylthiokodid in 35 ccm Chloroform mit 7 ccm Jodmethyl versetzt, so tritt bald Erwärmung ein. Man hält die Lösung durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur und gießt sie nach  $\frac{1}{2}$  Stunde in 140 ccm Petroläther. Die dabei ausfallende teigige Masse wird bei wiederholtem Verreiben mit frischem Petroläther körnig. Sobald dies der Fall ist, versetzt man nach Abgießen des Petroläthers den Rückstand mit wenig Tropfen Alkohol, die Masse ballt sich zusammen und sondert sich von dem Rest des zurückgehaltenen Petroläthers ab, der nochmals abgegossen wird. Der Rückstand löst sich unter Erwärmen auf  $30\text{--}40^{\circ}$  in

35 ccm Alkohol auf und wird beim Abkühlen bald krystallinisch. Die Ausbeute beträgt 70—80 Proz. der Theorie. Dieses Jodmethylat ist schwefelhaltig und löslich in verdünnter Natronlauge. Es krystallisiert aus 5 Tln. Methylalkohol auf vorsichtigen Zusatz von 10 Tln. Äther in flachen quadratischen Nadelchen und zersetzt sich gegen 232°.

0,1872 g gaben 0,0909 AgJ.

0,1778 g „ 0,3373 CO<sub>2</sub> und 0,0930 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>3</sub> SJ	Gef.
C	51,96	51,74
H	5,77	5,81
J	26,16	26,23

Das gleiche Produkt wurde erhalten, als die Reaktion unter Schütteln mit gepulvertem Kaliumcarbonat durchgeführt wurde.

Der Phenolcharakter der Verbindung ließ sich außer durch die Löslichkeit in Alkalien auch durch die Acetylierung erweisen.

Die *Acetylverbindung* entsteht, wenn man die Lösung des Jodmethylats in 6 Tln. Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{4}$  Stunde kocht und nach Behandlung mit Tierkohle in Äther gießt. Die dabei ausfallende Substanz wird nach wiederholtem Dekantieren mit Äther aus 10 Tln. Methylalkohol umkrystallisiert, sie bildet Nadeln vom Schmelzp. 161°.

0,1452 g (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben 0,2791 CO<sub>2</sub> und 0,0690 H<sub>2</sub>O.

0,1569 g (getrocknet) gaben 0,0694 AgJ.

	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>3</sub> SJ	Gef.
C	52,37	52,24
H	5,69	5,28
J	24,10	23,90

Die Acetylverbindung ist unlöslich in Alkalien.

Während das Jodmethylat, wie oben erwähnt, in verdünnter Natronlauge löslich ist, scheidet sich das *Betain* als dicker, aus feinen Nadeln bestehender Krystall-

brei ab, wenn man zur Lösung von 2 g Jodmethylat in 10 ccm verdünnter Natronlauge 10 ccm 10 n-Natronlauge zufügt. Nach dem Verdünnen mit 20 ccm 50 prozentiger Kaliumcarbonatlösung wird die Masse abgesaugt, in der Presse scharf abgepreßt und in 5 Tln. Äthylalkohol gelöst. Nach Zusatz der gleichen Menge Essigester trocknet man mit Kaliumcarbonat, filtriert und fällt durch Zugabe des doppelten Volumens an Petroläther das Betain in feinen Nadeln vom Schmelzp.  $170-172^{\circ}$  ab. Es ist leicht löslich in Wasser und wird hieraus durch konz. Natronlauge wieder gefällt.

0,1559 g gaben 0,4007  $\text{CO}_2$  und 0,1062  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{S}$	Gef.
C	70,55	70,10
H	7,56	7,62

Beim Versetzen der essigsauen Lösung des Betains mit Jodkalium wird das Jodmethylat vom Zersetzungspunkt  $232^{\circ}$  zurückgebildet.

0,1083 g gaben 0,0521 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SJ}$	Gef.
J	26,16	25,99

Die *Alkylierung* am Phenolsauerstoff erfolgt beim kurzen Erhitzen der alkoholischen Lösung des Betains mit Jodmethyl auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen krystallisiert das Jodmethylat des Methyläthers in Blättchen vom Schmelzp.  $209-211^{\circ}$  (korr.). Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proz. der Theorie.

0,2064 g gaben 0,4014  $\text{CO}_2$  und 0,1224  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1876 g „ 0,0818 AgJ.

0,1468 g „ 0,0680  $\text{BaSO}_4$ .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{SJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Gef.
C	52,84	53,04
H	6,61	6,63
S	5,87	6,36
J	23,30	23,57

0,2214 g (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben 0,1047 AgJ.

	Ber. für $C_{22}H_{30}NO_2SJ$	Gef.
J	25,45	25,50

Erhitzt man dagegen 1,5 g Betain mit 25 ccm Alkohol und 1,5 ccm Jodmethyl im Rohr 2 Stunden auf 100°, so tritt außer der Alkylierung die Abspaltung von Mercaptan ein, und es krystallisiert aus der stark nach Mercaptan riechenden Lösung beim Abkühlen ein schwefelfreies Jodmethylat in tafelartigen Prismen aus, die bei 260° schmelzen. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab den Nachweis *zweier* Methoxyle.

0,2491 g gaben 0,2175 AgJ.

	Ber. für $C_{20}H_{26}NO_3J$	Gef.
OCH <sub>3</sub>	13,75	11,52

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird das aus  $\beta$ -Äthylthiokodid in Chloroformlösung erhaltene Jodmethylat unter Abspaltung von Mercaptan in das bei 251° sich zersetzende *Jodmethylat des „schwefelfreien“ Ketons* umgewandelt.

0,1734 g gaben 0,0926 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{24}NO_3J$	Gef.
J	28,77	28,87

Die Einwirkung von *Alkalien in der Wärme* auf das Jodmethylat oder das Betain bewirkt sowohl die Abspaltung des stickstoffhaltigen Ringes wie die Rückbildung des Brückensauerstoffs.

Die Lösung von 1 g Jodmethylat in 40 ccm heißem Wasser trübt sich bald nach Zusatz von 20 ccm heißer 10 n-Natronlauge und scheidet bei längerem Erhitzen im Wasserbade ein dunkles Öl ab, das zum größten Teil in Chloroform geht. Die mit Pottasche getrocknete und mit Tierkohle durchgeschüttelte Chloroformlösung hinterläßt nach dem Verdampfen ein hellrotes, rasch krystallisierendes Öl in einer Ausbeute von etwa 60 Proz. der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus 20 Tln. Alkohol



erhält man intensiv gelbe Blättchen, die bei 173—174° schmelzen. Die Substanz ist identisch mit dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen  $\beta$ -Äthylthiomethylmorphimethin.

0,1597 g gaben 0,4116 CO<sub>2</sub> und 0,1101 H<sub>2</sub>O.

0,1968 g „ 0,1292 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> S	Gef.
C	70,59	70,29
H	7,56	7,66
S	8,96	9,05

## VI. Verhalten des $\beta$ -Äthylthiokodids gegen Essigsäureanhydrid.

Die Lösung von 2 g  $\beta$ -Äthylthiokodid in 15 ccm Essigsäureanhydrid wird 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann in 75 ccm Wasser eingegossen. Nach der Zerstörung des Anhydrids äthert man zur Entfernung von Zersetzungsprodukten aus, übersättigt die wäßrige Lösung mit Natronlauge und nimmt die abgeschiedene Base in Äther auf. Der nicht krystallisierende Ätherrückstand liefert beim Stehen der kalten alkoholischen Lösung mit Jodmethyl ein *Jodmethylat*, das aus 12 Tln. Methylalkohol in Nadeln krystallisiert. Das Jodmethylat enthält 1 Mol. Krystallalkohol, es schmilzt bei 161°.

0,1455 g erlitten 0,0062 g Gewichtsverlust bei 100° im Vakuum.

Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>SJ + CH<sub>3</sub>OH Gef.

CH<sub>3</sub>OH 5,72 4,72

0,1393 g (getrocknet) gaben 0,2660 CO<sub>2</sub> und 0,0718 H<sub>2</sub>O.

0,1110 g ( „ ) „ 0,0503 AgJ.

	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>2</sub> SJ	Gef.
C	52,37	52,08
H	5,69	5,77

Dieses Jodmethylat der Acetylverbindung ist identisch mit dem Acetylierungsprodukt des aus  $\beta$ -Äthylthiokodid in Chloroformlösung hergestellten, oben beschriebenen Jodmethylates.

Die *Verseifung* der Acetylverbindung durch Erhitzen mit 10 Tln. 5 n-Salzsäure führt gleichzeitig zur Abspaltung von Mercaptan. Sobald kein Mercaptan mehr entweicht, läßt man abkühlen, fällt mit Ammoniumcarbonat und äthert aus. Der Ätherrückstand krystallisiert beim Anreiben mit „schwefelfreiem“ Keton. Zur Reinigung wurde das Jodhydrat hergestellt, das in Übereinstimmung mit dem Jodhydrat des genannten Ketons den doppelten Schmelzpt.  $165^{\circ}$  und  $265^{\circ}$  zeigt.

0,1213 g erlitten 0,0048 g Gewichtsverlust bei  $100^{\circ}$  im Vakuum.

Ber. für $C_{18}H_{22}NO_3J + H_2O$	Gef.
$H_2O$ 4,05	3,96

0,1165 g (getrocknet) gaben 0,0648 AgJ.

Ber. für $C_{18}H_{22}NO_3J$	Gef.
J 29,73	30,07

In Übereinstimmung hiermit geht das Jodmethylat der Acetylverbindung beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Jodmethylat des „schwefelfreien“ Ketons über. Erfolgt jedoch die Einwirkung der Salzsäure nur bei Wasserbadtemperatur, so bleibt der Acetylrest der Verbindung erhalten, während sich unter Aufnahme von Wasser Mercaptan abspaltet. Die beim Abkühlen eventuell auf Zusatz von Jodkalium sich abscheidenden Nadeln zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Zersetzungsp.  $264^{\circ}$ .

0,1889 g (bei  $130^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) gaben 0,3555  $CO_2$  und 0,0987  $H_2O$ .

0,1225 g (bei  $130^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) gaben 0,0595 AgJ.

Ber. für $C_{21}H_{26}NO_4J$	Gef.
C 52,18	52,38
H 5,38	5,97
J 26,29	26,25

Die Substanz ist identisch mit dem Jodmethylat des acetylierten „schwefelfreien“ Ketons.

Die *Verseifung* der Acetylverbindung in *alkalischer Lösung* bewirkt gleichzeitig die Rückbildung des  $\beta$ -Äthylthiokodids.

Die Lösung von 2 g der nichtkrystallisierten Acetylverbindung in 20 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 10 ccm 2 n-Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Hauptmenge des Alkohols verdampft ist. Das dabei sich abscheidende Öl verreibt man wiederholt mit Wasser, bis es körnig wird, und krystallisiert die Substanz aus 4 Tln. Alkohol um. Sie zeigt den Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  des  $\beta$ -Äthylthiokodids und gibt, mit diesem gemischt, keine Depression.

I. 0,1562 g gaben 0,4000  $\text{CO}_2$  und 0,1402  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1999 g „ 0,5103  $\text{CO}_2$  „ 0,1329  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für		
	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$	I	II
C	69,97	69,84	69,62
H	7,26	7,46	7,44

Die optischen Bestimmungen ergaben Werte, die sich in den beim  $\beta$ -Äthylthiokodid beobachteten Grenzen  $-35^{\circ}$  und  $-50^{\circ}$  hielten. Auch in seinen Reaktionen, wie z. B. im Verhalten gegen Salzsäure, stimmte das so gewonnene Produkt mit dem  $\beta$ -Äthylthiokodid überein.

Daß die auffallenden Reaktionen nicht nur auf das  $\beta$ -Äthylthiokodid beschränkt sind, läßt ein mit *Pseudokodein* angestellter Versuch vermuten.

Die Lösung von Pseudokodeinon in 30 Tln. verdünnter Salzsäure (5 Mol.) und 2 Tln. Äthylmercaptan wurde 16 Stunden geschüttelt. Die mit Pottaschelösung gefällte Substanz erwies sich als schwefelhaltig und als unlöslich in Natronlauge. Sie wurde in Äther aufgenommen und blieb nach dem Abdampfen als nichtkrystallisierende Masse zurück. Auf Zusatz von Jodmethyl zur alkoholischen Lösung erfolgte bald die Abscheidung des *Jodmethyلاتes*, das aus 17 Tln. Methylalkohol in viereckigen Blättchen krystallisiert, die bei  $204^{\circ}$  (korr.) unter Gelbfärbung schmelzen und 1 Mol. Krystallalkohol enthalten.

0,1556 g erlitten 0,0086 g Gewichtsverlust bei  $100^{\circ}$  im Vakuum.

Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{JS} + \text{CH}_4\text{O}$  Gef.

$\text{CH}_4\text{O}$  5,83 5,53

0,1470 g (getrocknet) gaben 0,2710  $\text{CO}_2$  und 0,0720  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1578 g ( „ ) „ 0,0701  $\text{BaSO}_4$ .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{JS}$	Gef.
C	50,30	50,28
H	5,59	5,44
S	6,39	6,10

Das Jodmethylat ist im Gegensatz zur Base *löslich in Alkalien*, so daß hier ähnliche Verhältnisse vorzuliegen scheinen, wie bei den Dialkyldithiokodiden. Von einer weiteren Untersuchung der Verbindung wurde abgesehen.

### III. Über Äthylthiomorphide;

von *R. Pschorr* und *Gerh. Hoppe*.

In den vorhergehenden Abhandlungen ist die Darstellung der Äthylthiodide und ihr Verhalten beschrieben worden. Soweit die Übertragung der gleichen Reaktionen auf die analogen Morphinderivate durchgeführt wurde, ergab sich völlige Übereinstimmung.

So lassen sich ebenfalls aus Bromomorphid verschiedene *Äthylthiomorphide* gewinnen, von denen das eine, der Analogie nach als  $\beta$ -Verbindung bezeichnete, die gleiche Veränderlichkeit, wie das  $\beta$ -Äthylthiodid zeigt. Auch in ihr wird durch verdünnte Salzsäure oder Essigsäureanhydrid der Brückensauerstoff in der beim Kodid näher bezeichneten Weise aufgerichtet.

Wir begnügten uns mit dieser Feststellung, da neue Gesichtspunkte durch die Bearbeitung dieser Reihe nicht zu erwarten waren und die leichte Oxydierbarkeit der Morphide und ihre Löslichkeit in Alkalien die Beobachtungen sehr erschwerten.

#### Experimentelles.

Das Ausgangsmaterial der Untersuchung, das *Bromomorphidbromhydrat* wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Schryver und Lees<sup>1)</sup> hergestellt.

Die Suspension von 45 g wasserfreiem gepulvertem Morphin in 150 ccm Chloroform erhitzt man mit 50 g Phosphortribromid etwa 6 Stunden zum Sieden, löst, ohne die überstehende Flüssigkeit abzugießen, die abgeschiedene gelbe zähe Masse durch vorsichtigen Zusatz von 50 ccm Alkohol und gießt den Kolbeninhalt in 800 ccm Äther. Dabei scheidet sich das Bromhydrat als amorphe Masse ab, die nach dem Abfiltrieren in 700 ccm heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure der Krystallisation überlassen wird. Die Aus-

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 77, 1092 (1900).

beute an dem bei  $192^{\circ}$  schmelzenden Bromhydrat beträgt 65 Proz. der Theorie.

*$\beta$ -Äthylthiomorphid.*

Man erhitzt in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben unter Einleiten von Wasserstoff die Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Alkohol mit 9 g Mercaptan und 20 g Bromomorphidbromhydrat  $1\frac{1}{2}$  Stunden zum Sieden.

Dann wird der Kühler durch einen dreifach durchbohrten Stopfen ersetzt, dessen eine Bohrung eine Siedecapillare zum Durchleiten von Wasserstoff, die zweite einen Tropftrichter mit 300 ccm ausgekochtem Wasser, und die dritte ein Ableitungsrohr enthält, das mit einer Vorlage luftdicht verbunden ist. Unter Durchleiten von Wasserstoff destilliert man etwa die Hälfte des Alkohols unter vermindertem Druck ab und fügt das Wasser hinzu. Durch Einleiten von Kohlensäure, was am zweckmäßigsten durch den Tropftrichter hindurch geschieht, wird das Morphid krystallinisch gefällt (13,5 g). Bei richtiger Ausführung ist das Produkt farblos und läßt sich, ohne sich zu oxydieren, mit Wasser waschen. Aus 25 facher Menge Methylalkohol krystallisieren bei langsamem Abkühlen 6 g  $\beta$ -Äthylthiomorphid aus. Auch dabei ist es ratsam, die Lösung durch Wasserstoff vor Oxydation zu schützen. Die Verbindung zersetzt sich bei  $200$ — $202^{\circ}$ , sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwerer in Äther.

	Ber. für $C_{10}H_{23}NO_2S$	Gef. <sup>1)</sup>
C	69,25	69,23
H	7,03	7,15

Durch Einengen der alkoholischen Mutterlaugen im Vakuum können noch 5 g einer undeutlich krystallisierten Substanz erhalten werden, die ein Gemisch isomerer Äthylthiomorphide darstellt. Die Trennung gelang nicht

<sup>1)</sup> Eingehende analytische Angaben siehe G. Hoppe, Inaug.-Diss. Berlin, E. Ebering, 1909.

durch weiteres Umkrystallisieren, sondern wie unten angegeben durch das verschiedene Verhalten der Komponenten gegen Salzsäure.

*Einwirkung von Salzsäure auf  $\beta$ -Äthylthiomorphid.*

1. In der Kälte. Bildung von *Diäthylthiomorphid* und dem „schwefelfreiem“ Keton der Morphinreihe.

Gibt man zur Suspension von 5 g  $\beta$ -Äthylthiomorphid in 60 ccm Wasser unter Umschütteln 20 ccm n-Salzsäure hinzu, so tritt für kurze Zeit Lösung ein, bald aber scheidet sich eine Krystallmasse ab, die noch das Chlorhydrat des unveränderten Morphids darstellt. Bei weiterem Stehen geht auch dieses wieder in Lösung und beim Abkühlen in Eis krystallisiert das Chlorhydrat des Diäthylthiomorphids (2,5 g) aus. Das Filtrat, mit Sodalösung gefällt, ergab das schwefelfreie Keton (2,4 g). Wird bei der Reaktion 1 ccm Mercaptan und 3 ccm Alkohol zugegeben, so erhöht sich die Ausbeute an Disulfäthylmorphid auf 80 Proz. Die Reinigung der Basen erfolgt am besten über die Chlorhydrate. Man erhält es in letzterem Falle krystallinisch, wenn die Base in wenig Alkohol suspendiert und durch einige Tropfen konz. Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst wird, worauf nach kurzer Zeit die krystallinische Abscheidung beginnt. Aus der Lösung der Chlorhydrate in verdünntem Alkohol fallen auf Zusatz von konz. Ammoniak die Basen krystallinisch aus.

Das Diäthylthiomorphid bildet kleine Prismen vom Zersetzungsp.  $252^{\circ}$ , es ist schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien.

	Ber. für $C_{21}H_{29}NO_2S_2$	Gef.	
C	64,39	64,33	64,32
H	7,47	7,62	7,58
S	16,38	16,21	

Das „schwefelfreie“ Keton krystallisiert in viereckigen Blättchen vom Zersetzungsp.  $215-217^{\circ}$ , es ist in 400 Tln. heißem Alkohol löslich.

	Ber. für $C_{17}H_{19}NO_3$	Gef.
C	71,54	71,23
H	6,71	6,93

2. In *gelinder Wärme*. Bildung des „*schwefelhaltigen*“ *Ketons* der Morphinreihe.

Erwärmt man 5 g  $\beta$ -Äthylthiomorphid mit 40 ccm 10 prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade, so erfolgt nach einiger Zeit beim Reiben die Krystallisation eines Chlorhydrates (4 g). Die in verdünnt alkoholischer Lösung mit Ammoniak gefällte Base besteht aus feinen Nadeln vom Zersetzungsp. 205—208°, sie ist schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien.

	Ber. für $C_{19}H_{25}NO_3S$	Gef.
C	65,64	65,77
H	7,25	7,50
S	9,23	9,18

Die gleiche Verbindung kann in analoger Weise auch aus Diäthylthiomorphid unter Abspaltung von Mercaptan erhalten werden.

Das *Chlorhydrat* des *Oxims* des „*schwefelhaltigen*“ *Ketons* scheidet sich krystallinisch ab, wenn die Lösung des Chlorhydrates des Ketons in 10 Tln. Wasser mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann abgekühlt wird.

	Ber. für $C_{19}H_{26}N_2O_3SHCl + H_2O$	Gef.
$H_2O$	10,30	9,80
im Vakuum bei 105° getrocknet:		
C	57,18	57,38
H	6,82	6,91
N	7,03	7,20

3. In der *Siedehitze*. Bildung des „*schwefelfreien*“ *Ketons* der Morphinreihe.

Beim Kochen der Lösung von  $\beta$ -Äthylthiomorphid mit 10 Tln. 10 prozentiger Salzsäure entweicht Mercaptan. Wird der Versuch unter Einleiten von Wasserstoff ausgeführt und nach 2 Stunden unterbrochen, so resultiert als einziges Endprodukt beim Fällen mit Sodalösung das oben beschriebene „*schwefelfreie*“ Keton vom Zersetzungs-



punkt 215°, dessen Reinigung über das Chlorhydrat herbeigeführt wird.

Das *Oximchlorhydrat* des „schwefelfreien“ Ketons wird wie jenes des schwefelhaltigen Ketons gewonnen.

Ber. für $C_{17}H_{28}N_2O_3HCl + H_2O$	Gef.
$H_2O$ 12,02	12,33
im Vakuum bei 105° getrocknet:	
C 60,60	60,67
H 6,29	6,35
N 8,32	8,36

Das aus verdünnter alkoholischer Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak gefällte *Oxim* zersetzt sich bei 260°.

Wird das „schwefelfreie“ Keton mit 5 Tln Essigsäureanhydrid gelinde erwärmt, so erfolgt der Eintritt zweier Acetylreste. Man gewinnt die *Diacetylverbindung des Ketons* nach Abdampfen des Anhydrids im Vakuum, Aufnehmen mit Wasser und Fällern mit Sodalösung als krystallinische Masse, deren *Jodmethylat* den Zersetzungspunkt 255—258° zeigte.

Ber. für $C_{22}H_{26}NO_5J$	Gef.
J 24,83	24,27

#### *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf $\beta$ -Äthylthiomorphid.*

Auch diese führt zur Aufnahme zweier Acetylreste, indem das Phenolhydroxyl des Morphids acetyliert wird und ferner unter Acetylierung die Aufspaltung des Brückensauerstoffs stattfindet.

$\beta$ -Äthylthiomorphid wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 40° erwärmt und die *Diacetylverbindung* nach Zerstören des Anhydrids mit Soda gefällt und ausgeäthert. Das Jodmethylat der amorphen Base krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die sich nach dem Trocknen bei etwa 153° zersetzen. Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proz. der Theorie.

Ber. für $C_{24}H_{30}NO_5SJ + C_2H_6O$	Gef.
$C_2H_6O$ 7,70	6,30
im Vakuum bei 130° getrocknet:	
C 51,87	51,89
H 5,44	5,57
J 23,13	23,25

*Isolierung eines isomeren Äthylthiomorphids aus den Mutterlaugen der  $\beta$ -Verbindung.*

Die Trennung gelang dadurch, daß die isomere Verbindung gegen Salzsäure beständig ist, während das  $\beta$ -Morphid, wie oben erwähnt, beim Erwärmen mit Salzsäure in das schwer lösliche schwefelhaltige Keton übergeht. Man erwärmt das aus den Mutterlaugen der  $\beta$ -Verbindungen erhaltene Gemenge mit 6 Tln. 10 prozentiger Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad, fällt mit Soda und zieht den Niederschlag nach dem Trocknen mit Alkohol aus. Beim Erkalten scheidet sich das isomere Äthylthiomorphid in Blättchen vom Zersetzungsp.  $180^{\circ}$  ab.

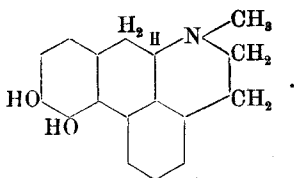
	Ber. für $C_{19}H_{23}NO_2S$	Gef.
C	69,25	68,84
H	7,03	6,99

---

## IV. Zur Konstitution von Morphothebain und Thebenin;

von R. Pschorr.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf die Morphinalkaloide sind drei verschiedene Abbauprodukte erhalten worden, aus Morphin Apomorphin, aus Thebain (sowie aus Morphin über das Kodeinon) Thebain und Morphothebain. Von ihnen konnte bisher nur das Apomorphin seiner Konstitution nach aufgeklärt werden, welchem nach den von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen<sup>1)</sup> folgende Formel zukommt:



Meine dort ausgesprochene Vermutung, daß auch im Thebenin, Morphothebain und auch im Morphin selbst der Komplex C.C.N direkt am Phenanthrenkern hafte, fand zunächst beim *Thebenin* ihre Bestätigung, als ich es gemeinsam mit Massaciu<sup>2)</sup> durch erschöpfende Methylierung zu einem Trimethoxyvinylphenanthren und durch dessen Oxydation zu einer Trimethoxyphenanthrencarbonsäure abbauen konnte. Für das *Morphothebain* ergab die Untersuchung von Knorr und Pschorr<sup>3)</sup> das analoge Ergebnis.

Sehr bemerkenswert war die dabei festgestellte Tatsache, daß Thebenin und Morphothebain — obgleich sich ihre Gewinnungsmethoden nur durch die Stärke der

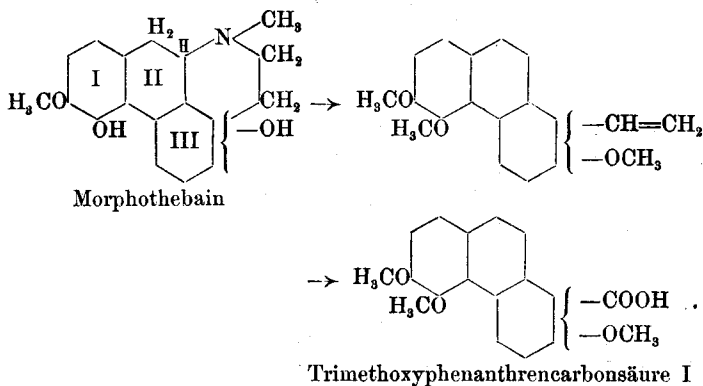
<sup>1)</sup> Pschorr, Jaeckel und Fecht, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4379 (1902); Pschorr und Karo, ebenda **39**, 3124 (1906); Pschorr, Einbeck und Spangenberg, ebenda **40**, 1998 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 (1904).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3153 (1905).



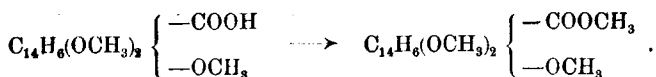
unterwirft und die dabei sich bildende Vinylverbindung zur Carbonsäure oxydiert.



Wie in der Formel des Morphothebains angedeutet ist, fehlt noch der Nachweis der Haftstelle eines Hydroxyls und des Komplexes  $\text{—C—C—N—}$ , denen in der Carbonsäure Methoxyl und Carboxyl entsprechen.

Schon Knorr und Pschorr hatten versucht aus der Carbonsäure Kohlendioxyd abzuspalten, um aus der Natur des zu erwartenden Trimethoxyphenanthrens auf die Stellung der drei Sauerstoffe im Morphothebain schließen zu können. Bei der geringen damals zur Verfügung stehenden Menge hatten diese Versuche kein sicheres Ergebnis. Ihre Wiederholung mit größerer Substanzmenge zeigte, daß die damals angewandte trockne Destillation der Säure — die bei anderen Phenanthrencarbonsäuren die beabsichtigte Zerlegung bewirkt hatte — allerdings zu einem neutralen Produkt führt. Dies stellt jedoch nicht, wie erwartet war, ein Trimethoxyphenanthren dar, vielmehr war unter teilweiser Zersetzung des Materials eine Alkylierung des Carboxyls eingetreten.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die gleiche anormale Reaktion konnte bisher auch an einigen anderen Polymethoxyphenanthrencarbonsäuren, so auch bei der 3,4-Dimethoxyphenanthren-8-carbonsäure und der 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren-9-carbonsäure beobachtet werden.

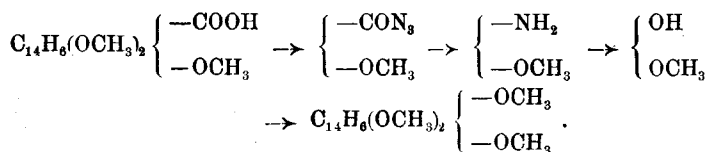


Durch die Destillation des Silbersalzes der Säure ließ sich zwar eine neutrale ölige Verbindung gewinnen, deren Pikrat in seinem Schmelzpunkt annähernd mit dem des 3,4,6-Trimethoxyphenanthrens übereinstimmte. Doch war die Menge zu gering, um sie weiter zur Identifizierung zu reinigen, und die Ausbeute gestaltete sich so ungünstig, daß bei der Schwierigkeit der Materialbeschaffung die Wiederholung des Versuches in größerem Maßstabe nicht aussichtsvoll erschien.

Wir waren daher genötigt einen anderen Weg zur Ermittlung der Konstitution einzuschlagen, und wir wählten den gleichen, der auch beim Abbau des Apomorphins zum Ziele geführt hatte und der in der Umwandlung der Trimethoxyphenanthrencarbonsäure in ein Tetramethoxyphenanthren zum Vergleich mit synthetischen Phenanthrenderivaten gleicher Zusammensetzung bestand.

Der Ersatz des Carboxyls gegen Methoxyl gestaltete sich analog den beim Apomorphin angestellten Versuchen. Zunächst konnten wir durch Anwendung der Reaktion von Curtius die Säure über das Azid in das Amin verwandeln.

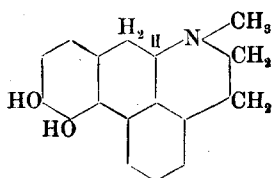
Bei der Diazotierung diesesamins, bzw. beim Verkochen der Diazoverbindung begegneten wir auch hier den gleichen Schwierigkeiten, indem die Bildung von harzigen Produkten nur dadurch vermieden werden konnte, daß das Verkochen in sehr verdünnter Lösung und bei Gegenwart von schwefliger Säure vorgenommen wurde. Das auf diese Weise in genügender Reinheit erhaltene Phenanthrol lieferte bei der Methylierung ein gut kristallisierendes Tetramethoxyphenanthren.



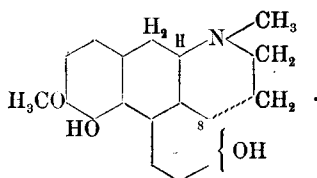
Die weitere Aufgabe ist, zum Vergleich ein Tetramethoxyphenanthren bekannter Konstitution durch die Synthese zu gewinnen.

Aus nachfolgenden Gründen kommt in erster Linie hierfür das 3,4,6,8-Derivat in Betracht.

Das Morphothebain hat mit dem Apomorphin die Entstehungsweise durch konz. Salzsäure sowie einige charakteristische Reaktionen gemein. Dies legt die Vermutung nahe, daß auch dem Morphothebain das für das Apomorphin erwiesene Ringsystem zukommt.

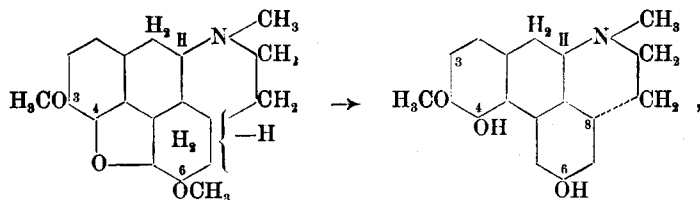


Apomorphin



Morphothebain

Demnach wäre im Endprodukt des Abbaues, im Tetramethoxyphenanthren, das an der Stelle des Komplexes  $\text{—C—C—N}$  befindliche Methoxyl zunächst in Stellung 8 zu suchen. Setzt man ferner voraus, daß bei der Bildung des Morphothebains aus Thebain keine Verschiebung der im Thebain in 3, 4, 6 befindlichen Sauerstoffe stattgefunden hat,



Thebain

Morphothebain?

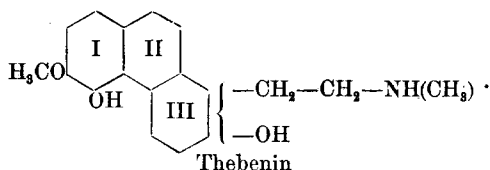
so hat unter den vielen Möglichkeiten für die Konstitution des Abbauproduktes die Annahme die größte Wahrscheinlichkeit für sich, daß im Tetramethoxyphenanthren die vier Methoxyle die Stellungen 3, 4, 6, 8 einnehmen.

Versuche, zum Vergleich das 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren auf synthetischem Wege zu erhalten, sind im Gang.

## II. Thebenin.

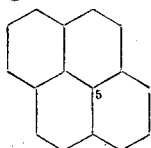
(Gemeinsam mit Herrn *Heinrich Loewen* bearbeitet.)

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über Thebenin von Freund<sup>1)</sup> und der daran sich anschließenden von Pschorr und Massaciu<sup>2)</sup> lassen sich in folgender Formel zusammenfassen:

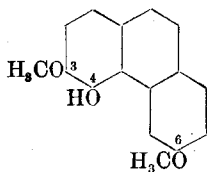


Auch hier bestand noch Unsicherheit darüber, an welchen Stellen des Benzolkerns III das Hydroxyl und die stickstoffhaltige Seitenkette angelagert sind.

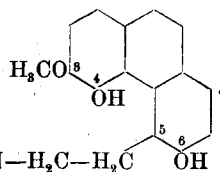
Einen Anhalt zur Beantwortung der Frage nach der Haftstelle des Komplexes  $\text{—C—C—N}$  gab bisher nur eine pyrogene Reaktion. Freund<sup>3)</sup> gibt an, daß die Zinkstaubdestillation des Thebenols, eines Thebeninderivates, Pyren liefert. Demnach schien der stickstoffhaltigen Seitenkette die Stellung 5 zuzukommen. Zog man ferner in Betracht, daß im Thebaol, dem Abbauprodukt des Thebains, die drei Sauerstoffe die Stellungen 3, 4, 6 einnehmen, so konnte die nachstehende Formel zunächst als die wahrscheinlichste für das Thebenin gelten.



Pyren



Thebaol.



Thebenin?

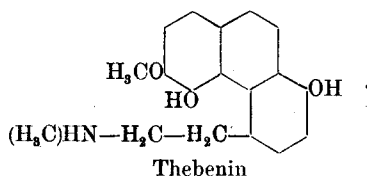
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1357 (1897); ebenda **32**, 168 (1899).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 (1904).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1383 (1897).

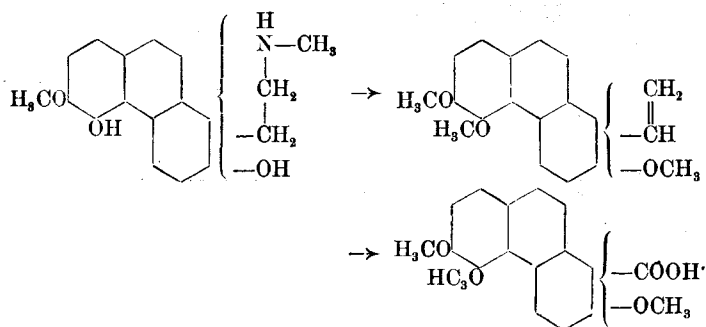


Diese Hypothese wurde bezüglich der Haftstelle des dritten Sauerstoffs zweifelhaft, als Knorr und Hörlein<sup>1)</sup> feststellten, daß das Isokodeinon, ein Morphinderivat, das sich sehr leicht in Thebenin verwandeln läßt, beim Abbau nicht ein 3, 4, 6, sondern ein 3,4,8-Trioxyphenanthrenderivat lieferte. Dies veranlaßte Knorr und Hörlein<sup>2)</sup> dem am Benzolkern III befindlichen Hydroxyl die Stellung 8 statt 6 zuzuschreiben.



Die nachfolgenden Untersuchungen bilden den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme.

Wir gingen aus von der Trimethoxyphenanthren-carbonsäure II, die von Pschorr und Massaciu aus Thebenin durch Methylierung, Hofmannschen Abbau und Oxydation des dabei gebildeten Trimethoxyvinylphenanthrens erhalten worden war.



Zunächst ließen sich die Schwierigkeiten in der Gewinnung dieser Säure, die zum vorzeitigen Abbruch der früheren Untersuchung geführt hatte, durch Abänderung

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3341 (1907).

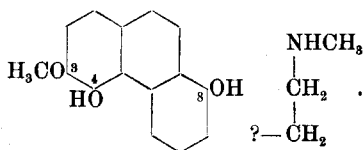
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3349 Anm. (1907).

der Versuchsbedingungen so weit verringern, daß die Trimethoxyphenanthrencarbonsäure II in hinreichender Menge ohne allzu großen Materialaufwand beschafft werden konnte.

Diese Carbonsäure gibt auffallend leicht, schon dicht über ihrem Schmelzpunkt Kohlensäure ab unter Bildung eines Phenanthrenderivates, das sich mit dem von Pschorr<sup>1)</sup> synthetisch erhaltenen 3,4,8-Trimethoxyphenanthren identisch erwies.

*Im Thebenin befinden sich daher die drei Sauerstoffe am Phenanthrenkern in den Stellungen 3, 4, 8.*

Die Verteilung der für die drei Sauerstoffe ermittelten Positionen 3,4,8 auf das Methoxyl und die beiden Hydroxyle des Thebenin ist ermöglicht durch die von Knorr und Hörlein<sup>2)</sup> durchgeführte Umwandlung des Kodeinons in Thebenin. Das Kodeinon besitzt als Oxydationsprodukt des Kodeins nur ein Methoxyl und zwar am Kohlenstoff 3. Dieses bleibt beim Übergang in Thebenin erhalten, daher muß auch dem Methoxyl des Thebenins die Stellung 3, den beiden Hydroxylen die beiden übrigen 4 und 8 zugeschrieben werden.



Es blieb nunmehr noch die Frage zu beantworten, von welchem Kohlenstoffatom des Phenanthrenkerns die stickstoffhaltige Seitenkette abzweigt.

Wie bereits erwähnt, entsteht nach den Beobachtungen von Freund<sup>3)</sup> durch Zinkstaubdestillation eines Thebeninderivates Pyren. Freund zog daraus den Schluß, daß die Seitenkette C.C.N die Stellung 5 einnimmt.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 176 (1900).

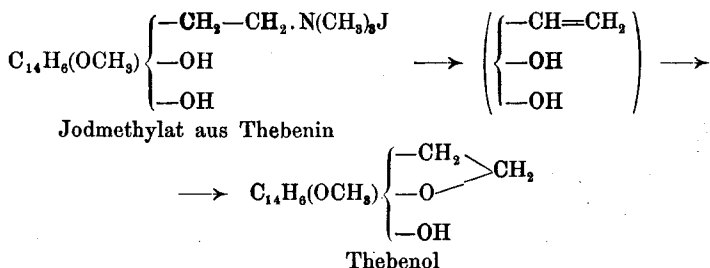
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2032 (1907).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **240**, 147 (1887).

Diese Beweisführung war insofern nicht zwingend, als der Kohlenwasserstoff aus Thebenin, den Freund nur in sehr geringer Menge hatte erhalten können, nur annähernd in seinem Schmelzpunkte und dem seines Pikrates mit dem von Bamberger beschriebenen Pyren übereinstimmte. Andererseits konnte es nicht als ausgeschlossen gelten, daß bei der hohen Temperatur eine Verschiebung der Kohlenstoffkette stattgefunden hatte. So hatten Pschorr und Karo<sup>1)</sup> festgestellt, daß bei der Zinkstaubdestillation eines Dimethoxyvinylphenanthrens zwei isomere Äthylphenanthrene resultierten.

Der im nachfolgenden beschriebene auf nassem Wege geführte Nachweis der Stellung der stickstoffhaltigen Seitenkette hat zur Grundlage das von Freund und Pschorr festgestellte Verhalten des Thebenins bei der erschöpfenden Methylierung.

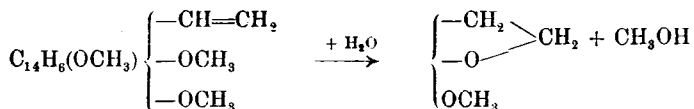
Wird das Thebenin, ohne daß die beiden Hydroxyle vorher methyliert wurden, dem Hofmannschen Abbau unterworfen, so entsteht nicht das zu erwartende Vinyl-derivat, sondern es findet ein erneuter Ringschluß statt. An den intermediär gebildeten Vinylrest addiert sich eines der beiden Phenolhydroxyle, so daß das Endprodukt der Reaktion, das „Thebenol“, einen neuen sauerstoffhaltigen Ring enthält.



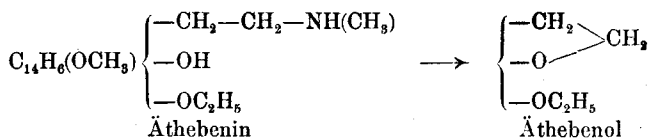
Die große Neigung zu diesem Ringschluß tritt besonders dadurch zutage, daß auch das isolierbare Dimethoxyvinylderivat schon durch Lösen in Eisessig unter

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3125 (1906).

Verseifung eines Methoxyls in ein methyliertes Thebenol übergeht.<sup>1)</sup>



Es muß daher das Vinyl sich zu einem der beiden Hydroxyle in einer den Ringschluß sehr begünstigenden Stellung befinden. Ein Aufschluß über die Stellung der Seitenkette  $-\text{C.C.N}$  war dann zu erwarten, wenn ermittelt werden konnte, welches der beiden Hydroxyle, ob das in 4 oder jenes in 8 am Ringschluß beteiligt ist. Der Weg zur Lösung dieser Frage war dadurch eröffnet, daß Freund<sup>2)</sup> gezeigt hatte, daß bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Thebenin eines der beiden Hydroxyle äthylirt wird. Dieses Äthebenin ist nach Freund ebenfalls zum Thebenolringschluß befähigt, dabei bleibt das Äthoxyl intakt, so daß nur der Sauerstoff des Phenolhydroxyls dem Ring angehören kann.

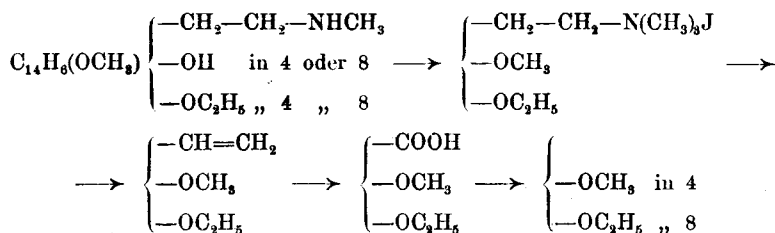


Über die Stellung des Äthoxyls und gleichzeitig damit über die des ringschließenden Phenolhydroxyls mußte daher der Abbau des Äthebenins Aufschluß geben. Analog wie beim Thebenin durchgeführt, konnte er nur zu einem 3,4-Dimethoxy-8-äthoxy- oder zu einem 3,8-Dimethoxy-4-äthoxy-phenanthren führen.

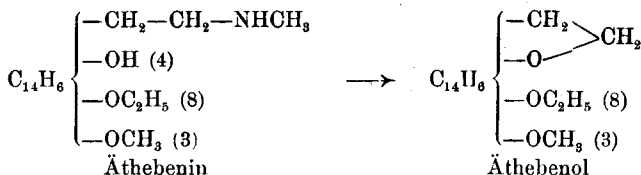
*Das Endprodukt dieses Abbaues war identisch mit dem 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren, dessen Synthese und Konstitutionsbeweis in der nächsten Abhandlung beschrieben wird.*

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 (1904).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 (1904).

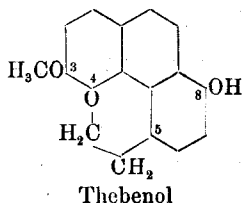
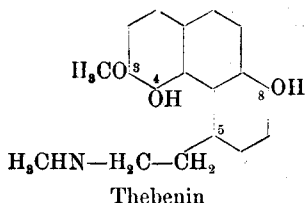


Der Ringschluß zum Thebenol vollzieht sich daher am Sauerstoff in 4.



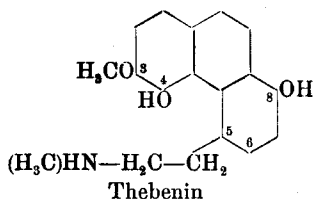
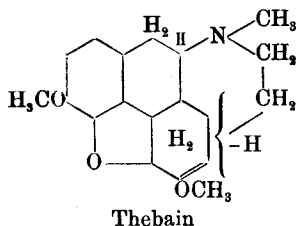
Die leichte Bildung der Thebenole läßt, wie bereits betont wurde, erkennen, daß die beiden ringschließenden Komponenten, Phenolhydroxyl in 4 und stickstoffhaltige Seitenkette, einander nahe gelagert sein müssen.

Für die Haftstelle der Seitenkette kommt, wie aus verschiedenen Untersuchungen in der Morphinreihe hervorgeht, nur der Benzolkern III in Betracht. Von den hier vorhandenen Möglichkeiten genügt unter Berücksichtigung des aromatischen Charakters der Verbindung nur die Stellung 5 der Bedingung des leichten Ringschlusses mit dem Sauerstoff in 4. Damit darf die Abzweigung der Seitenkette im Thebenin vom Kohlenstoff 5 als erwiesen gelten, die bereits auch Freund aus der pyrogenen Bildung von Pyren abgeleitet hatte.



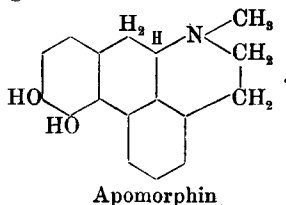
Die Feststellung der Konstitution des Thebenins regt in doppelter Hinsicht zu weiteren Betrachtungen an.

Es ist einerseits auffallend, daß das Thebenin sich vom 3,4,8-Trioxypheanthren ableitet, da die Stammalkaloide Morphin, Kodein, Thebain als Derivate des 3,4,6-Trioxypheanthrens erkannt wurden.



Es muß daher bei der Bildung des Thebenins eine Verschiebung des Sauerstoffs von 6 nach 8 erfolgt sein.

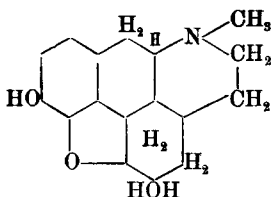
Beachtenswert ist ferner die Tatsache, daß das Kohlenstoffskelett des Thebenins von dem des Apomorphins und vermutlich dem des Morphothebains erheblich abweicht. Denn im Apomorphin wurde die Abzweigung des Komplexes —C.C.N in 8 nachgewiesen, also in der Stellung, in welche das Hydroxyl bei der Thebeninbildung gerückt ist.



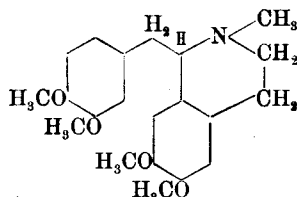
Es ist naheliegend, die beiden aus Morphin hervorgegangenen Verbindungen, Apomorphin und Thebenin, einem Rückschluß auf die Natur des Stammalkaloides zugrunde zu legen.

Bei der Übertragung des *Apomorphinsystems* einerseits auf das Morphin kommt dieses, wie ich früher bereits hervorhob,<sup>1)</sup> als Pyridin- bzw. Isochinolinderivat in nahe Beziehung zu anderen Opiumalkaloiden, wie Papaverin, Laudanosin, zu stehen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4382 (1902); **40**, 1986 (1907).



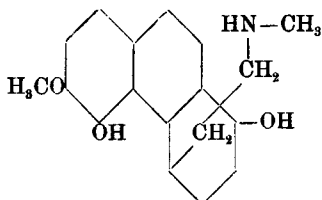
Morphin entsprechend einer  
Hypothese von Pschorr



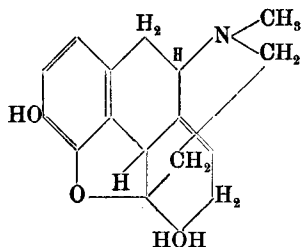
Laudanosin

Dies würde mit der Erfahrung übereinstimmen, daß Alkaloide, die derselben Pflanze entstammen, weitgehende chemische Verwandtschaft zeigen.

Andererseits bildet die Feststellung der Konstitution des *Thebenins* eine neue Stütze für die von Freund und besonders von Knorr begründete Anschauung, nach der in den Stammalkaloiden der Komplex —C.C.N wie im Thebenin vom Kohlenstoff 5 abzweigt.



Thebenin



Morphin nach Knorr

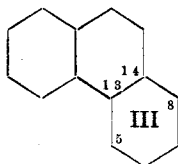
Denn unter dieser Voraussetzung finden die Ergebnisse der Untersuchungen von Freund<sup>1)</sup> über das Phenylidihydrothebain und vor allem jene von Knorr und Hörlein<sup>2)</sup> über die Kodeinone ihre nächstliegende Erklärung.

Bei der leichten Veränderlichkeit des Morphinsystems ist auch eine *dritte Formulierung* nicht ausgeschlossen. Es liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit, daß sowohl bei der Bildung von Apomorphin wie auch von Thebenin eine Verschiebung der Seitenkette

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3234 (1905).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3341 (1907).

stattgefunden hat. Ohne hierauf näher eingehen zu wollen, sei darauf hingewiesen, daß die Wanderung des Komplexes  $\text{—C.C.N}$ , sowie besonders seine beispiellos leichte Ablösung vom Phenanthrenkern — die nicht in allen Fällen durch den Hinweis auf die Chinole begründet werden kann — bei einer Abzweigung der Seitenkette von einem *quaternären* Kohlenstoffatom (13 oder 14)



darin ihre Erklärung finden würden, daß der Übergang des Benzolkerns III vom partiell hydrierten in den rein aromatischen Zustand *nur* unter Wanderung bzw. Ablösung der Seitenkette erfolgen kann.

Die Entscheidung dieser Fragen wird ohne weiteres experimentelles Material nicht getroffen werden können, da sich bisher noch nicht mit Sicherheit erkennen läßt, welche Eingriffe eine normale Reaktion und welche eine Wanderung von Substituenten zur Folge hatten.

## Experimentelles.

### I. Abbau des Morphothebains zum Tetramethoxyphenanthren.

Zur Gewinnung der *Trimethoxyphenanthrencarbonsäure* aus Morphothebain empfiehlt es sich, die bisherige Vorschrift<sup>1)</sup> in folgender Weise abzuändern.

1. *Methylierung von Morphothebain.* Zur Lösung von 10 g „neutralem“ Chlorhydrat des Morphothebains in 40 ccm Wasser fügt man unter Einleiten von Wasserstoff 25 ccm 10 n-Natronlauge; erwärmt auf dem Wasserbade und gibt dann allmählich 25 ccm Dimethylsulfat unter ständigem Umschütteln zu. Nach dem Abkühlen scheidet sich aus der alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf Zusatz von konz. Jodkaliumlösung das

<sup>1)</sup> Knorr und Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3153 (1905).



Jodmethylat des Dimethylmorphothebainmethins fast farblos ab, das sich leicht durch Umkrystallisieren aus 10 Tln. 50 proz. Essigsäure reinigen läßt. Die Ausbeute beträgt etwa 90 Proz. der Theorie.

2. *Trimethoxyvinylphenanthren*. Beim Hofmannschen Abbau tritt leicht Verharzung infolge von Polymerisation des stickstofffreien Produktes ein. Dies läßt sich vermeiden, wenn die Spaltung dadurch herbeigeführt wird, daß die Lösung von 20 g des Jodmethylates in etwa 700 ccm Methylalkohol in der Siedehitze mit etwa 35 g gepulvertem Natriumhydroxyd versetzt und 4—5 Stunden im Sieden erhalten wird. Sodann dampft man den Methylalkohol im Vakuum bei etwa 30—40° ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und äthert mehrere Male aus. Die mit Pottasche getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach dem Eindampfen die Vinylverbindung in öliger Form, die beim Anreiben mit Methylalkohol rasch erstarrt. Das in einer Ausbeute von 75—80 Proz. der Theorie entstehende Produkt ist genügend rein.

3. *Oxydation zur Säure*. Hierzu löst man 5 g des Vinylphenanthrens in 250 ccm trockenem Aceton<sup>1)</sup>, kühlt auf -10° ab und oxydiert unter ständigem Turbinieren durch langsamen Zusatz von 10 g gepulvertem Kaliumpermanganat. Nach beendeter Oxydation wird abfiltriert. Man kocht den Manganschlamm mit 250 ccm sehr verdünnter Natronlauge aus, fügt die filtrierte Lösung zur Acetonlösung und füllt mit Wasser auf etwa 1 Liter auf. Eine dabei etwa entstehende Trübung läßt sich durch Tierkohle entfernen. Durch Salzsäure wird die Carbonsäure in einer Ausbeute von etwa 75 Proz. der Theorie als gelber Niederschlag gefällt, der, aus Essigsäure umkrystallisiert, feine, gelbliche Nadeln liefert.

Beim Erhitzen von 3 g Silbersalz in einer Retorte, im Vakuum bei 12 mm Druck, ging bei 250—280°

<sup>1)</sup> Die Oxydation in wasserfreier Acetonlösung gelangte nach den Angaben von Leuchs (Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1711 (1908) zur Anwendung.

ein gelbes Öl über, das teilweise krystallinisch erstarrte. Durch mehrmaliges Extrahieren mit kaltem Petroläther wurde die krystallinische Beimengung gelöst, und ein Öl blieb zurück (0,4 g), das nach nochmaliger Destillation im Vakuum in das Pikrat verwandelt wurde. Dies zeigte bei mehrmaligem Umkrystallisieren Schmelzpunkte, die zwischen 104 und 120° schwankten. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Pikrates eines Trimethoxyphenanthrens.

0,1288 g gaben 0,2610 CO<sub>2</sub> und 0,0454 H<sub>2</sub>O.

0,1401 g „ 10,1 cem Stickgas bei 18° und 776 mm Druck.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>		Gef.
C	55,51	55,27
H	3,86	3,94
N	8,45	8,46

Der *Methylester der Trimethoxyphenanthrencarbonsäure* wird durch Kochen der Säure mit Methylalkohol unter Zusatz von Schwefelsäure leicht erhalten. Aus 15—20 Tln. Methylalkohol umkrystallisiert, besteht er aus feinen gelblichen Nadeln, die bei 101—102° schmelzen.

0,1402 g gaben 0,3574 CO<sub>2</sub> und 0,0680 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>		Gef.
C	69,89	69,52
H	5,58	5,43

Die gleiche Substanz bildet sich auch, wenn die Carbonsäure für sich im Vakuum erhitzt wird.

Der *Äthylester* wird auf analoge Weise in einer Ausbeute von 70—75 Proz. der Theorie gewonnen, er bildet, aus 6 Tln. Methylalkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 83—84°.

0,1037 g gaben 0,2672 CO<sub>2</sub> und 0,0550 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>		Gef.
C	70,59	70,27
H	5,88	5,93

Das *Hydrazid* entsteht bei 18stündigem Erhitzen des Esters mit der gleichen Menge Alkohol und gleicher Menge 100prozentigem Hydrazinhydrat auf 105°. Der zu gelben Krystallen erstarrte Rohrinhalt ergibt in einer

Ausbeute von 75—80 Proz. der Theorie nach dem Umkrystallisieren aus 20 Tln. Alkohol farblose, lange Nadeln vom Schmelzp. 176—177°.

0,1916 gaben 14,4 ccm Stickgas bei 18° und 778 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{19}O_4N_2$	Gef.
N	8,58	8,84

Zur Bildung des *Urethans* wird die warme Lösung von 3 g Hydrazid in 100 ccm Alkohol rasch zur Erzielung feiner Abscheidung auf 0° abgekühlt und dann mit 10 ccm alkoholischer 3n-Salzsäure und 6 ccm frisch destilliertem Amylnitrit versetzt. Das farblose Hydrazid verwandelt sich in kurzer Zeit in das gelbe Azid. Man erwärmt dieses mit 20 ccm Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Beim Abkühlen krystallisiert das Urethan in einer Ausbeute von etwa 70 Proz. der Theorie in langen, leicht rosa gefärbten Nadeln, die bei 137—138° schmelzen und in 10 Tln. Alkohol löslich sind.

0,1540 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck

	Ber. für $C_{30}H_{31}NO_5$	Gef.
N	3,94	4,29

Durch vierstündiges Erhitzen der Lösung von 2 g Urethan in 20 ccm 10prozentigem alkoholischem Ammoniak auf 150° erfolgt die Spaltung zum *Trimethoxyphenanthrenamin*, dessen *Chlorhydrat* aus der gut abgekühlten Reaktionsflüssigkeit durch Salzsäure gefällt wird. Durch Umkrystallisieren aus 40 Tln. sehr verdünnter Salzsäure erhält man es in langen Nadeln, die von 250° ab sich zersetzen.

0,1789 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

0,1722 g „ 0,0770 g AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{18}NO_3Cl$	Gef.
N	4,38	4,56
Cl	11,11	11,06

Die *Umwandlung des Amins in das Phenanthrol* über das Diazoniumsalz gelang uns unter zahlreichen Versuchen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diazotiert und verkocht man unter normalen Bedingungen, so resultieren meist nur unbrauchbare Harzmengen.

am besten, als wir je 1 g des Chlorhydrates in 100 ccm 50prozentiger Essigsäure lösten, 25 ccm 5n-Schwefelsäure zugaben und nach gutem Kühlen mit 8 ccm  $\frac{1}{2}$  n-Nitritlösung diazotierten. Nach kurzem Stehen wurde die kalte rotgefärbte Lösung mit 100 ccm Eisessig und 25 ccm 20prozentiger wäßriger schwefliger Säure versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt, sodann mit 500 ccm Wasser verdünnt und wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Bicarbonatlösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion durchgeschüttelt, mit Carbonat getrocknet und auf etwa 50 ccm eingeeengt. Nach Zugabe von 50 ccm stark verdünnter Natronlauge wurde der Äther verjagt und die alkalische Lösung zur

*Umwandlung in Tetramethoxyphenanthren* verwandt. Nach der normalen Methylierung mit Dimethylsulfat resultierte eine milchig getrübbte Flüssigkeit, die ausgeäthert wurde. Die getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Verdampfen ein hellgelbes Öl, das beim Anreiben mit Äther krystallinisch erstarrte.

Die Reinigung ließ sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder besser durch einmalige Destillation im Vakuum bei 10 mm Druck erzielen. Das Destillat lieferte beim Umkrystallisieren glänzende flache Nadeln, die bei 108—109° schmolzen.

0,1122 g gaben 0,2967 CO<sub>2</sub> und 0,0614 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	72,43	72,12
H	6,10	6,12

Das *Pikrat* stellt dunkelrote Nadelchen vom Schmelzp. 147—148° dar.

0,0840 g gaben 6,0 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Gef.
N	7,95	8,05

## II. Abbau des Thebenins.

## A) Abbau des Methebenins zum 3, 4, 8-Trimethoxyphenanthren.

Zur Gewinnung des *Methebenins* änderten wir das Verfahren von Freund<sup>1)</sup> dahin ab, daß wir die Lösung von 10 g Thebain in 15 ccm Methylalkohol mit 15 ccm methylalkoholischer Salzsäure (spez. Gew. 1,0) statt im Einschlußrohr 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzen, was die leichtere Verarbeitung größerer Mengen ermöglichte und eine Ausbeute von 60 Proz. der Theorie lieferte.

Die *Methylierung des Methebenins* erfolgte in Anlehnung an die von Pschorr und Karo<sup>2)</sup> beim Apomorphin gegebene Vorschrift.

Die Lösung von 10 g Methebeninchlorhydrat in 30 ccm Wasser wird mit 9 ccm 30 prozentiger Natronlauge versetzt und zur feineren Verteilung der abgeschiedenen Masse gut umgeschüttelt. Auf allmähliche Zugabe von 10 ccm Dimethylsulfat tritt unter Erwärmen Lösung ein, beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln ab. Nach Abkühlen in Eis filtriert man ab und wäscht mit wenig Wasser. Das Produkt entsteht in einer Ausbeute von 80—90 Proz. der Theorie und läßt sich leicht durch Umkrystallisieren aus Wasser oder 12 Tln. Alkohol erhalten. Es zeigt den von Pschorr und Massaciu<sup>3)</sup> für das *Dimethebeninmethylsulfatmethylat* angegebenen Zersetzungsp. 277°.

	Ber. für $C_{28}H_{31}O_7NS$	Gef.
S	6,89	6,52 <sup>4)</sup>

Versetzen der wäßrigen Lösung mit Jodkalium lieferte das bei 248° schmelzende Jodmethylat des Dimethebenins.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 179 (1899).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3126 (1906).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2780 (1904).

<sup>4)</sup> Ausführliche analytische Angaben vgl. H. Loewen. Inaug.-Diss. 1909. Berlin (H. Blanke).

Zur *Zersetzung des Sulfatmethylates* werden 10 g der Substanz mit 160 ccm etwa 5prozentiger alkoholischer Kalilauge 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei reichlich Trimethylamin entweicht. Die hierauf mit 250 ccm Wasser versetzte Lösung läßt man mehrere Stunden stehen, bis der aus *3,4,8-Trimethoxy-5-vinylphenanthren* bestehende Niederschlag sich abgesetzt hat. Das Produkt ist nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Nach dem Umkrystallisieren aus etwa 12 Tln. Alkohol besitzt die Substanz den von Pschorr und Massaciu angegebenen Schmelzpunkt von 122,5°.

Bei der *Oxydation der Vinylverbindung* werden nach unseren Erfahrungen die relativ besten Ausbeuten erzielt, wenn man die Lösung von 4 g Substanz in 200 ccm Aceton mit 8 g gepulvertem Kaliumpermanganat 16 Stunden schüttelt und dabei durch Verwendung einer Kühlschlange mit Wasser kühlt. Die Lösung wird filtriert und der Manganschlamm, der das Kaliumsalz der *Trimethoxyphenanthrencarbonsäure* enthält<sup>1)</sup>, viermal mit etwa 50 ccm Wasser ausgekocht. Die Auszüge werden nach dem Filtrieren vereinigt und angesäuert. Die Ausbeute an der in Flocken ausfallenden Säure beträgt etwa 37 Proz. der Theorie. Vor der Weiterverarbeitung wurde das Rohprodukt einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die *3,4,8-Trimethoxyphenanthren-5-carbonsäure*, die in Nadeln krystallisiert und durch Umkrystallisieren nicht farblos erhalten werden kann, schmilzt in gereinigtem Zustand bei 224—226°. (Angabe von Pschorr und Massaciu 221°.)

Durch Fällen der abfiltrierten Acetonlösung mit Wasser wird in einer Menge von etwa 50 Proz. eine Verbindung gefällt, die in Alkalien unlöslich ist und der Analyse nach ein *Oxymethebenol* darstellt.

---

<sup>1)</sup> Vgl. Oxydationsverfahren von Leuchs [Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1711 (1908)].

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_4$	Gef.
C	72,94	73,06
H	5,44	5,64

Zur *Spaltung der Säure in Kohlendioxyd und 3,4,8-Trimethoxyphenanthren* wird die Säure im Vakuum im Paraffinbade wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Die dunkelbraune Schmelze löst man in Chloroform und versetzt mit reichlich Äther, solange noch braune Flocken dabei ausfallen. Die filtrierte Lösung wird mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt, um eventuell unverändert gebliebene Carbonsäure zu entfernen. (Im allgemeinen tritt beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung nur eine schwache Trübung ein.) Die Ätherchloroformlösung schüttelt man mit Wasser, durch, trocknet sie mit Pottasche, entfärbt mit Tierkohle und erhält nach dem Verdampfen etwa 0,8 der angewandten Gewichtsmenge der Säure an einem von Kry stallen durchsetzten Öl. Dieses wird zur weiteren Reinigung bei 10 mm Druck destilliert, dabei geht bis 270° (Th. g. i. D.) ein hellgelbes, bald erstarrendes Öl über das leicht von Chloroform und Äther aufgenommen wird. Die mit Tierkohle entfärbte Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen etwa ein Drittel der angewandten Säuremenge an bald krystallisierendem Öl, das in 40 Thn. Methylalkohol aufgenommen wird. Nach Einengen auf ein Viertel des Volumens krystallisieren glänzende Blättchen, die den von Pschorr und Busch<sup>1)</sup> für das *3,4,8-Trimethoxyphenanthren* angegebenen Schmelzp. 137° bis 138° zeigen. Eine Mischprobe mit der synthetisch erhaltenen Substanz gab keine Depression.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$	Gef.
C	76,08	75,92
H	6,01	6,14

Das *Pikrat* schmolz in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen bei 129°.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2001 (1907).

	Ber. für $C_{23}H_{19}O_{10}N_3$	Gef.
N	8,47	8,30

B) *Abbau des Äthebenins zum 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren.*

Zur Gewinnung des *Äthebenins*<sup>1)</sup> erhitzen wir die Lösung von 10 g Thebain in 15 ccm Alkohol mit 15 ccm alkoholischer Salzsäure 2 Stunden am Rückflußkühler. Die Ausbeute an dem zur Weiterverarbeitung genügend reinen Produkt betrug etwa 60 Proz. der Theorie.

Die *Methylierung des Äthebenins* erfolgte analog der beim Methebenin gegebenen Vorschrift. Nachdem eine Probe durch Zusatz von Natronlauge und Reiben zur Krystallisation gebracht ist, erstarrt beim Impfen rasch die Reaktionsmasse. Man filtriert, wäscht mit wenig Wasser, preßt gut ab und erhält in einer Ausbeute von etwa 90 Proz. der Theorie ein zur weiteren Verarbeitung genügend reines Material. Das reine Methäthebenin-methylsulfatmethylat wird aus Wasser in feinen Nadeln erhalten, die bei 241° (korr.) schmelzen.

	Ber. für $C_{24}H_{33}O_7NS$	Gef.
S	6,69	6,17

Das hieraus gewonnene *Jodmethylat* schmilzt nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 252° (korr.).

	Ber. für $C_{22}H_{30}O_3NJ$	Gef.
J	25,64	25,89

*3,4-Dimethoxy-8-äthoxy-5-vinylphenanthren.*

Die Zersetzung des quaternären Salzes erfolgt durch dreistündiges Erhitzen mit der 1½ fachen Menge etwa 14 prozentiger alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler. Man versetzt die Reaktionsmasse mit reichlich Wasser, nimmt mit Äther auf und trocknet sie nach Durchschütteln mit Wasser über Natriumsulfat. Der Ätherrückstand wird in Petroläther aufgenommen, filtriert; aus der stark eingengten Lösung krystallisiert in einer Ausbeute von

<sup>1)</sup> Freund, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 182 (1899).



etwa 75 Proz. der Theorie das *Dimethoxyäthoxyvinylphenanthren* aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther (1:40) erhält man gelbliche Tafeln, die bei 78° schmelzen.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_3$	Gef.
C	77,88	77,68
H	6,54	6,61

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig geht das Dimethoxyäthoxyvinylphenanthren analog wie es früher bei der Trimethoxyvinylverbindung<sup>1)</sup> gezeigt wurde, in ein Thebenolderivat über. Das hier erhaltene Produkt zeigte den für *Äthebenol*<sup>2)</sup> geforderten Schmelzp. 104°.

*3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren-5-carbonsäure und  
3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren.*

Die Oxydation der Vinylverbindung, die analog der in der Methebeninreihe gegebenen Vorschrift durchgeführt wurde, ergab etwa 12 Proz. der Theorie an *Dimethoxyäthoxyphenanthrencarbonsäure*,  $C_{19}H_{18}O_5$ . In 300 Tln. Äther gelöst krystallisiert sie nach dem Einengen der Lösung in gelblichen Nadelchen vom Schmelzp. 191° (korr.)

Die bei der Oxydation erhaltene Acetonlösung ergibt nach dem Verdampfen und Anreiben des Rückstandes mit Äther eine in Alkalien unlösliche, bei 129° schmelzende Verbindung, die der Analogie mit der Methylreihe nach ein *Oxyäthebenol* darstellt.

Wie der Methyläther, so gibt auch die Dimethoxyäthoxyphenanthrencarbonsäure leicht Kohlensäure ab. Entsprechend den fast durchweg in der *Äthylreihe* auffallenderweise *niedriger als in der Methylreihe liegenden Schmelzpunkten* erfolgt die Zersetzung unter 15 mm Druck beim Erhitzen im Paraffinbade hier bereits bei etwa 195—205°. Die Verarbeitung gestaltet sich der oben

<sup>1)</sup> Pschorr und Massaciu, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2790 (1904).

<sup>2)</sup> Freund, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 182 (1899).

gegebenen Angabe entsprechend. Schließlich wird durch Destillation des gewonnenen Öls unter 10 mm Druck und 270—280° der Temperatur des Metallbades ein hellgelbes, bald erstarrendes Öl in 45 Proz. der theoretischen Ausbeute erhalten, das aus 20 Tln. Methylalkohol in Blättchen krystallisiert, die bei 100° schmelzen. Die Substanz erwies sich bei der Mischprobe mit dem in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen, durch Synthese gewonnenen, bei 100° schmelzenden 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren identisch.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_3$	Gef.
C	76,56	76,15
H	6,43	6,30

Durch Lösen des Phenanthrenderivates in gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung erhält man das *Pikrat* in dunkelroten Nadeln oder Stäbchen, die bei 119° schmelzen.

	Ber. für $C_{24}H_{21}O_{10}N_3$	Gef.
N	8,24	8,34

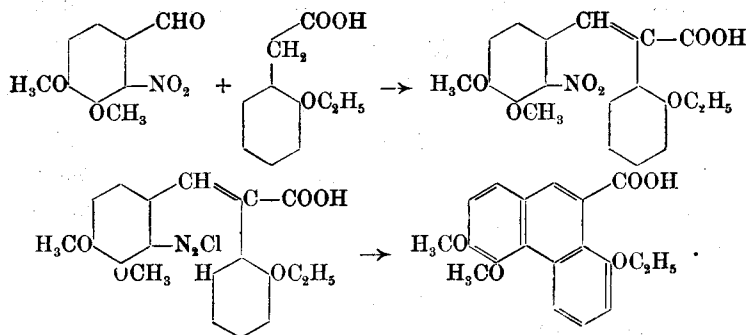
Auch der Schmelzpunkt des Pikrats stimmt mit dem des gleichen Derivates des synthetischen Produktes überein.

## V. Synthese des beim Abbau des Thebenins erhaltenen 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthrens;

von *R. Pschorr* und *F. Zeidler*.

Für das Dimethoxyäthoxyphenanthren, welches — wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilt wurde — aus äthyltem Thebenin (Äthebenin) entsteht, kamen nur die Formeln des 3,8-Dimethoxy-4-äthoxyphenanthrens oder des 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthrens in Betracht. Um die Entscheidung dieser Frage durch den Vergleich herbeiführen zu können, stellten wir das letztgenannte Produkt synthetisch her. Die Synthese gelang nach der bereits wiederholt beschriebenen Methode von Pschorr und schließt gleichzeitig den Konstitutionsbeweis in sich.

Es wurde *vic. o*-Nitrovanillinmethyläther mit *o*-Äthoxyphenyllessigsäure zum Zimtsäurederivat kondensiert und die entstandene Nitrosäure reduziert. Beim Verkochen der entsprechenden Diazoniumverbindung erfolgte unter Entwicklung von Stickstoff die Bildung der Phenanthrencarbonsäure, die beim Erhitzen mit Eisessig in Kohlendioxyd und 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren zerfiel, das sich mit dem Abbauprodukt des Äthebenins identisch erwies.



**Experimentelles.**

Zur Gewinnung der *o*-Äthoxyphenyllessigsäure gingen wir vom Salgenin aus.

*o*-Äthoxybenzylalkohol. Man läßt die Lösung von 50 g Saligenin in 200 ccm alkoholischer 2*n*-Kalilauge mit 65 g Jodäthyl 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen, versetzt dann mit 200 ccm Wasser, verdampft den Alkohol und nimmt mit Äther auf. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl geht bei 254° unersetzt über. Unter 17 mm Druck siedet der von Bötsch<sup>1)</sup> bereits beschriebene *o*-Äthoxybenzylalkohol bei 140°. Die Ausbeute beträgt 50—60 Proz. der Theorie.

*o*-Äthoxybenzylchlorid. Trocknes Salzsäuregas wird in die Lösung von 10 g Äthoxybenzylalkohol in 40 ccm Benzol unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach zweistündigem Stehen schüttelt man die kirschrot gewordene Lösung zunächst mit Eiswasser, dann mit gekühlter Natriumcarbonatlösung durch, trocknet sie sorgfältig über geglühtem Natriumsulfat und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Unter 15 mm Druck geht das *o*-Äthoxybenzylchlorid bei 125° als stechend riechendes Öl über. Die Ausbeute beträgt etwa 85 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_9H_{11}OCl$	Gef. <sup>2)</sup>
Cl	20,81	20,63

*o*-Äthoxybenzylcyanid. Die Lösung von 7 g des Chlorids in 75 ccm Aceton wird mit 4 g in wenig Wasser gelöstem Cyankalium 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann mit Wasser versetzt und bis zur Entfernung des Acetons erhitzt. Das abgeschiedene, ölige Nitril geht leicht in Äther. Bei der Fraktionierung des getrockneten Ätherrückstandes unter 16 mm Druck geht das *o*-Äthoxybenzylcyanid bei 135—140° als erstickend riechendes,

<sup>1)</sup> Monatsh. 1, 621 (1880).

<sup>2)</sup> Eingehendere analytische Angabe siehe F. Zeidler, Inaug.-Diss., Crossen a. O. (R. Zeidler).

stark lichtbrechendes Öl in einer Ausbeute von 80 bis 85 Proz. der Theorie über.

	Ber. für $C_{16}H_{11}NO$	Gef.
N	8,69	8,44

Die Verseifung zur *o*-Äthoxyphenylessigsäure erfolgt, wenn man 25 g Nitril mit 150 g 15 prozentiger alkoholischer Kalilauge und 25 ccm Wasser 4 Stunden am Rückflußkühler kocht. Nach Wasserzusatz und Verdampfen des Alkohols wird ausgeäthert. Aus der wäßrigen, alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die *o*-Äthoxyphenylessigestersäure (16 g) aus. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 103°.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_8$	Gef.
C	66,66	66,44
H	6,66	6,72

*α-1-Äthoxyphenyl-1-nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure.*

12,6 g des bei 120° getrockneten *o*-äthoxyphenylessigsäurem Natrium und 14 g vic. *o*-Nitrovanillinmethyläther<sup>1)</sup> werden mit 80 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im Rohr gut gemischt und 90 Stunden auf 100° erhitzt. Die breiig erstarrte Reaktionsmasse gießt man in 80 ccm Wasser und erwärmt bis zur Zerstörung des Anhydrids. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich die Nitrosäure ab, die zur Reinigung zunächst in Ammoniak gelöst wird. Die beim Ansäuern der filtrierten Lösung abgeschiedene Säure ist gelb gefärbt und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus der doppelten Menge Methylalkohol den Schmelzp. 196°. Die Ausbeute beträgt nach Verarbeiten der Mutterlaugen 50—55 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{19}H_{19}NO_7$	Gef.
C	61,13	61,16
H	5,09	5,25
N	3,75	3,80

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3405 (1899).

*$\alpha$ -1-Äthoxyphenyl-1-amino-2,3-dimethoxyzimtsäure.*

Man fügt die warme Lösung von 5 g Nitrosäure in 50 ccm verdünntem Ammoniak zu einer auf 93° erhitzten Fällung aus 24 g Eisensulfat, 60 ccm Wasser und 60 ccm konz. Ammoniak allmählich hinzu, digeriert  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und filtriert heiß ab. Das Filtrat wird unter Kühlung mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wodurch die Aminosäure in gelben Flocken gefällt wird. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert die Aminosäure in gelben Prismen vom Schmelzp. 153°.

	Ber. für $C_{19}H_{21}NO_5$	Gef.
N	4,08	4,21

*3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren-9-carbonsäure.*

Fügt man zur Lösung von 3,4 g Aminosäure in 34 ccm Methylalkohol und 17 ccm verdünnter Schwefelsäure 15 ccm normaler Nitritlösung hinzu, so tritt eine rasch verschwindende Trübung auf. Die rotgefärbte Lösung wird mit 34 ccm verdünnter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung und Verdampfen des Methylalkohols auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei scheidet sich die Phenanthrencarbonsäure in flimmernden Blättchen ab. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proz. der Theorie.

Die Säure krystallisiert aus 100 Tln. Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 265°.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_5$	Gef.
C	69,94	69,71
H	5,52	5,67

*3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren.*

Die trockne Destillation der Carbonsäure führt zu einem schwer trennbaren Gemisch, das vermutlich aus 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren und dem Ester der angewandten Säure besteht. Die Abspaltung der Kohlensäure gelingt, wenn man die Säure mit 20 Tln. Eisessig

8 Stunden auf 220° erhitzt. Man verdünnt die Lösung mit der dreifachen Menge Äther, behandelt sie mit Tierkohle, schüttelt sie wiederholt mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak durch. (Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Ansäuern unverändert gebliebene Säure ab.) Die ätherische, getrocknete Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen eine gelbe Krystallmasse, die aus 15 Tln. Methylalkohol umkrystallisiert wird. Nach wiederholtem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Blättchen bei 100° konstant.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_3$	Gef.
C	76,60	76,49
H	6,38	6,52

Das *Pikrat* bildet sich beim Übergießen und Erwärmen mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung. Es krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln, die bei 119° schmelzen.

	Ber. für $C_{24}H_{21}N_3O_{10}$	Gef.
N	8,22	8,57

Beide Verbindungen zeigten sich identisch mit den gleichnamigen, aus Thebenin erhaltenen.

# VI. Umwandlung von Chloromethylmorphimethin in das quaternäre Salz einer vom Phenanthren sich ableitenden cyclischen Base;

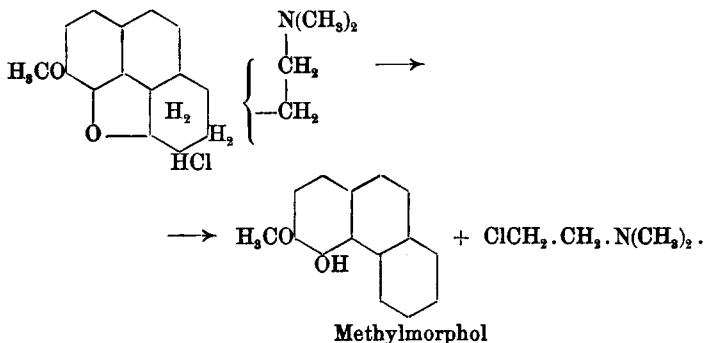
von R. Pschorr und F. Dickhäuser.

[Vorläufige Mitteilung.]

Wie Pschorr<sup>1)</sup> schon vor einiger Zeit mitteilte, läßt sich im  $\alpha$ -Methylmorphimethin das alkoholische Hydroxyl durch Chlor ersetzen. Dieser Ersatz gelingt besser als er bisher mittels Phosphortrichlorid erreicht wurde, wenn man auf die getrocknete Lösung von  $\alpha$ -Methylmorphimethin in Chloroform etwa die berechnete Menge Phosphorpentachlorid einwirken läßt. Dadurch wird in einer Ausbeute bis zu 70 Proz. der Theorie das Chlorhydrat des Chloromethylmorphimethins erhalten, das sich aus Alkohol, nicht aber aus Wasser umkrystallisieren läßt. In letzterem Falle wird die Verbindung in der Wärme rasch durch Abgabe von Salzsäure verändert.

Die aus dem Chlorhydrat durch Natronlauge abgeschiedene, in Äther leicht lösliche ölige Base ist ebenfalls in der Wärme unbeständig.

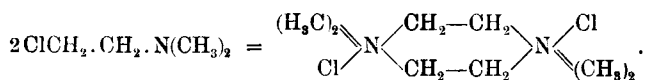
Bei mehrstündigem Erhitzen der konzentrierten ätherischen Lösung der Base mit Alkohol auf 100° erfolgt im wesentlichen die Spaltung in Methylmorphol und vermutlich Chloräthyl dimethylamin.



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3134 (1906).



Als stickstoffhaltiger Spaltungsteil wird das Polymere des Chloräthyldimethylamins, das Dichlormethylat des N-Dimethylpiperazins,<sup>1)</sup> welches bereits in der Hitze aus der Lösung auskrystallisiert, erhalten.



0,1135 g gaben 0,1858 CO<sub>2</sub> und 0,0962 H<sub>2</sub>O.

0,0670 g „ 7,7 ccm Stickgas bei 20° und 767 mm Druck.

0,0713 g „ 0,0953 AgCl.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Gef.
C	44,65	44,05
H	9,37	9,48
N	13,03	13,32
Cl	33,03	33,05

Aus der alkoholischen Lösung läßt sich nach dem Ansäuern und Verdünnen mit Wasser das Methylmorphol durch Ausäthern isolieren. Nach Verdampfen des Äthers bleibt ein rasch beim Reiben krystallinisch erstarrendes Öl zurück, das zweckmäßig über das Pikrat gereinigt wird. Dadurch erhält man das *Methylmorphol* in Nadeln vom Schmelzp. 62—63°.

0,1765 g gaben 0,5193 CO<sub>2</sub> und 0,0871 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	80,35	80,25
H	5,40	5,52

Das *Pikrat* bildet prächtige dunkelrote, blauschillernde Nadeln vom Schmelzp. 150°.

Die Acetylverbindung zeigt den für Acetylmethylmorphol bekannten Schmelzp. 130—131°.

Dieser Zerfall in Amin und Phenanthrenderivat tritt in den Hintergrund, wenn das Erhitzen der Base in

<sup>1)</sup> Die Bildung des gleichen Spaltproduktes wurde von Knorr bereits bei der Spaltung von α-Methylmorphimethin durch Salzsäuregas beobachtet. Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3515 (1904).

Benzollösung erfolgt. Es scheidet sich bald, nachdem der Äther der zum Versuch verwandten Lösung der Base weggedampft ist, eine körnig werdende braune Substanz ab, die in erheblicher Menge eine Verbindung enthält, welche die *Eigenschaften eines Phenols und das Verhalten des Salzes einer quaternären Base* zeigt.

Dieses Produkt selbst konnte noch nicht krystallinisch erhalten werden, desgleichen mißlangen bisher die Versuche, das aus der nicht zu verdünnten wäßrigen Lösung des Chlormethylates auf Jodkaliumzusatz sich ölig abscheidende *Jodmethylat* zum Krystallisieren zu bringen. Aus den wäßrigen Lösungen erfolgt auf Zusatz von Ammoniak, Bicarbonat oder Carbonat keine Fällung oder Abgabe von Substanz beim Ausschütteln mit Äther.

Versetzt man die Suspension des öligen Jodmethylates mit Natronlauge, so erfolgt Lösung. Nach der Behandlung der alkalischen Lösung mit Dimethylmethylsulfat läßt sich durch Jodkaliumzusatz ein neues, zunächst ebenfalls öliges Jodmethylat fällen.

Man erhält es durch Lösen in sehr wenig 95 prozentigem Alkohol auf Zusatz von Essigäther in gut ausgebildeten Nadeln vom Schmelzp.  $158^{\circ}$ , die sich auch aus 10 Tln. Wasser umkrystallisieren lassen.

Dieses *Jodmethylat* ist unlöslich in Alkalien und enthält zum Unterschied vom Ausgangsprodukt *zwei* Methoxyle. Es krystallisiert mit Krystallwasser, die anfangs glänzenden Nadeln werden rasch durch teilweises Verwittern matt.

0,1312 g verloren im Vakuum bei  $80^{\circ}$  0,0077 g.

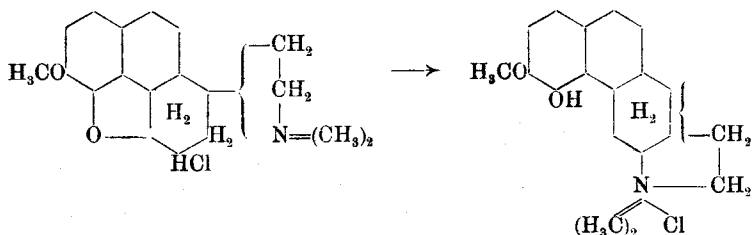
Ber. für $C_{20}H_{24}NO_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gef.
$H_2O$ 5,87	5,82

0,1235 g gaben 0,2469  $CO_2$  und 0,0629  $H_2O$ .

0,1402 g „ 0,0760 AgJ.

	Ber. für $C_{20}H_{24}NO_3J$	Gef.
C	54,92	54,52
H	5,53	5,67

Aus dem Verhalten der Verbindungen geht hervor, daß durch Erhitzen von Chloromethylmorphimethin in Benzollösung der Ringschluß zu einer neuen quaternären Base und ferner gleichzeitig die Öffnung der Sauerstoffbrücke erfolgt ist.



Der Ringschluß läßt sich dem von Freund<sup>1)</sup> beim Übergang von Phenylldihydrothebain in Phenylldihydrothebenol beobachteten an die Seite stellen. Auch hier ist es zwar am nächstliegenden, anzunehmen, daß die beiden ringschließenden Komponenten sich in Orthostellung zueinander befinden, wie es die Ableitung aus der Morphinformel von Knorr bedingen würde, doch schließt diese Beobachtung ebensowenig einen einwandfreien Konstitutionsbeweis in sich, als der von Freund bei der Bildung von Phenylldihydrothebenol festgestellte Ringschluß mit dem Sauerstoff in 6. Denn in beiden Fällen kann es in Anbetracht des hier vorliegenden hydrierten Systems nicht als ausgeschlossen gelten, daß die beiden ringschließenden Komponenten eine andere als die Orthostellung einnehmen.

Im vorliegenden Falle ist es vielleicht möglich, einen Aufschluß über die Haftstelle des Komplexes —C—C—N zu erhalten, wenn es gelingt, nach Aufspaltung des neuen stickstoffhaltigen Ringes krystallisierte Verbindungen zu gewinnen.

Zweigt die Seitenkette vom Kohlenstoff 8 ab, so müßte sich dabei ein bekanntes Abbauprodukt des Apomorphins ergeben. Bei Abzweigung in 5 ist beim weiteren

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3234 (1905).

Hofmannschen Abbau ein der Thebenolbildung analoger Ringschluß mit dem Sauerstoff in 4 zu erwarten. Be- findet sich der Komplex  $\text{—C—C—N}$  an einem quaternären Kohlenstoffatom (in 13 oder 14), so müßten die Abbau- produkte optisch aktiv sein oder sich in optisch aktive Verbindungen zerlegen lassen.

Wir bitten, uns die Bearbeitung des Chloromethyl- morphimethins und des Dichlormethylmorphimethins<sup>1)</sup> für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

---

<sup>1)</sup> Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3137 (1906).

# Zur Kenntnis der Chinaalkaloide XII<sup>1)</sup>;

von *Paul Rabe*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]  
(Eingelaufen am 1. April 1910.)

## Stereochemische Forschungen

(in Gemeinschaft mit *Erich Kuliga*, *Oswald Marshall*,  
*Wilhelm Naumann* und *William F. Russell*).

Wie in jeder historischen Darstellung chemischer Theorien erläutert wird, geht die „Lehre von der Lagerung der Atome im Raume“ in der gedanklichen Entwicklung und experimentellen Begründung zurück bis zu Pasteur's denkwürdigen Arbeiten über die Weinsäure.<sup>2)</sup> Dagegen ist es wohl nur wenigen bekannt, daß daneben auch seine Arbeiten über die Chinabasen eine Rolle gespielt haben, so daß im Eingange dieser stereochemischen Studie ihre Würdigung gerechtfertigt sein dürfte.

Im Jahre 1848 hatte Pasteur bei der krystallographischen und polarimetrischen Prüfung der rechtsdrehenden Weinsäure und der inaktiven Traubensäure die Wechselbeziehung zwischen Hemiedrie und Drehungsvermögen entdeckt.<sup>3)</sup> Die Einzelheiten dieser fundamentalen Entdeckung sind hier nicht näher zu erörtern, es genügt das Tatsächliche, die Spaltung des traubensauren Natriumammoniums und die damit

<sup>1)</sup> X. u. XI. Mitteilung: diese Annalen 365, 353 und 366 (1909).

<sup>2)</sup> Man vgl. hierzu: E. Fischer, Nachruf auf Pasteur, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2336 (1895); Pasteur, Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, Paris 1860 (1861), ins Deutsche übersetzt von M. und A. Ladenburg, Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 28.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 27, 401 (1848); 29, 297 und 433 (1849). Ann. chim. phys. [3] 24, 442 (1849); 28, 56 (1850). Diese Annalen 72, 164 (1849).

verknüpfte Isolierung der dritten, linksdrehenden Weinsäure hervorzuheben.

Seine optisch-chemischen Untersuchungen der Chinabasen beginnen i. J. 1852. In der Annahme, daß jeder optisch wirksamen Substanz eine isomere optisch unwirksame entsprechen müsse<sup>1)</sup>, erhitzte er<sup>2)</sup> Cinchonin in Form seines Sulfates.<sup>3)</sup> Der Versuch lehrte, daß das stark rechtsdrehende Cinchonin in das isomere schwach rechtsdrehende Cinchonicin überging.<sup>4)</sup> Der eigentliche Zweck, die Inaktivierung des Cinchonins, war demnach nicht erreicht worden. Aber die neue Verbindung förderte seine Arbeiten in anderer Richtung. Mit ihrer Hilfe verwirklichte er nämlich die Zerlegung der Traubensäure noch auf einem anderen Wege.<sup>5)</sup> Die Verallgemeinerung dieses Versuches hat bekanntlich zu der fruchtbarsten Methode zur Trennung racemischer Gemische geführt, der „Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen“.<sup>6)</sup> Sie beruht, wie Pasteur richtig erkannte, auf dem ganz ungleichen chemischen Verhalten isomerer, aber optisch entgegengesetzt wirkender Substanzen gegen dritte optisch wirksame Stoffe.

Als Pasteur nun bei der Verwandlung des Cinchonins an Stelle des Sulfates die weinsäuren Salze benutzte<sup>7)</sup>, blieb die Wirkung der Wärme nicht auf das Cinchonin beschränkt, sondern erstreckte sich schließ-

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. **35**, 181 (1852). Diese Annalen **84**, 157 (1852). Ann. chim. phys. [3] **38**, 479 (1853).

<sup>2)</sup> Compt. rend. **37**, 110 (1853). Diese Annalen **88**, 209 (1853).

<sup>3)</sup> Unter Zusatz von etwas Wasser und Schwefelsäure mehrere Stunden auf 120—130°.

<sup>4)</sup> Auf die Pasteurschen Versuche zur Umlagerung von Chinabasen komme ich unten in anderem Zusammenhange ausführlich zurück.

<sup>5)</sup> Compt. rend. **37**, 166 (1853). Diese Annalen **88**, 213 (1853).

<sup>6)</sup> van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl. (1908) 39. Hier steht übrigens irrtümlich Cinchonin statt Cinchonicin.

<sup>7)</sup> Compt. rend. **37**, 162 (1853). — Diese Annalen **88**, 211 (1853).

lich<sup>1)</sup> auch auf die Weinsäuren; sie wandelten sich z. T. in die bekannte Traubensäure, z. T. in eine vierte ebenfalls optisch inaktive, aber nicht spaltbare Modifikation, die Meso-(oder Anti-)Weinsäure um. So hatte er zwei wichtige Funde den übrigen hinzugefügt: die Racemisierung optisch aktiver Stoffe durch Wärmezufuhr und die Auffindung des inaktiven nicht spaltbaren Typus.

Wie man sieht, haben die Chinaalkaloide Pasteur beim Ausbau seiner fundamentalen Entdeckung zwar keine neuen Wege gewiesen, ihm aber doch wesentliche Hilfsdienste geleistet.

Heute wissen wir, es konnte auch gar nicht anders sein. Liegen doch die stereochemischen Verhältnisse bei dem relativ kleinen Moleküle der Weinsäure  $C_4H_6O_6$  mit zwei noch dazu gleichartigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen weit einfacher als bei dem doppelt so großen Moleküle der Chinaalkaloide  $C_{19}H_{23}N_2O$  oder  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Dem entspricht auch, daß jenes Verhalten der Weinsäuren schon längst seine vollständige Aufklärung im Lichte der Kekulé'schen Strukturtheorie und der Le Bel-van't Hoff'schen Lehre von der Stereoisomerie gefunden hat. Dagegen kann man erst jetzt, nachdem die Konstitution der Chinaalkaloide erschlossen ist, an ihre stereochemische Erforschung erfolgreich herantreten.

### I. Konfiguration der Chinaalkaloide.

Nach unseren heutigen Kenntnissen besitzen Cinchonin und Cinchonidin die Konstitutionsformel I. Von ihnen unterscheiden sich Chinin und Chinidin (Formel II) durch den Mehrgehalt eines Methoxylrestes im Chinolinkern, Hydrochinin (Formel III) durch den Mehrgehalt zweier Wasserstoffatome in der Seitenkette.

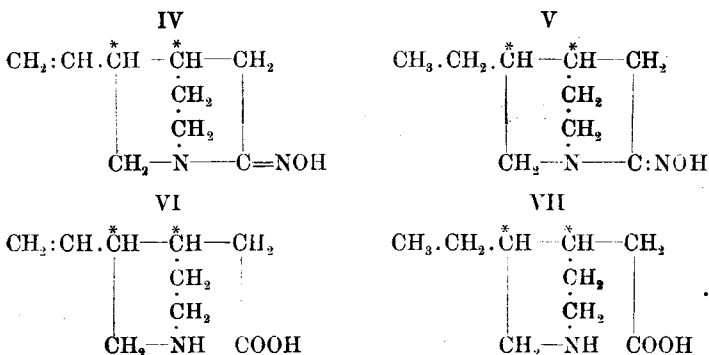
---

<sup>1)</sup> Beim Steigern der Temperatur auf 170°.





Zur Erläuterung füge ich hinzu: Die Alkaloide gehen bei vorsichtiger Oxydation in *Ketone* über, und zwar erhält man aus Cinchonin und Cinchonidin das Cinchoninon, aus Chinin und Chinidin das Chininon, endlich aus Hydrocinchonin das Hydrocinchoninon. Diese drei Ketone werden durch Amylnitrit gespalten unter Bildung von Chinolincarbonsäuren und *Amidoximen*; Oximidovinylchinuklidin (Formel IV) entsteht sowohl aus Cinchoninon wie aus Chininon, Oximidoäthylchinuklidin (Formel V) aus Hydrocinchoninon. Das erste Amidoxim liefert bei der Hydrolyse das Merochinen (Formel VI) von Koenigs, das zweite das Cincholoipon (Formel VII) von Skraup. Dieses Cincholoipon hat Koenigs auch aus dem Merochinen durch Reduktion gewonnen.



Nun haben sich die vier Präparate von Oximido-vinylchinuklidin auch optisch als völlig identisch erwiesen. Dieses Oxim verdankt aber seine optische Aktivität der Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die auch in den Mutteralkaloiden vorkommen. *Mithin haben Cinchonin, Cinchonidin, Chinin und Chinidin in bezug auf die beiden Kohlenstoffatome (1) und (2) dieselbe räumliche Anordnung.*

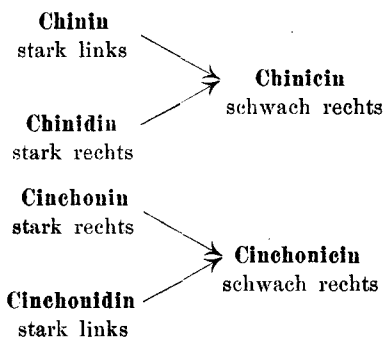
*Die gleiche Anordnung findet sich höchstwahrscheinlich auch im Hydrocinchonin.* Freilich fehlt noch die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens bei Cincholoipon verschiedener Herkunft. Aber die Überein-



Daraus folgt für die Muttersubstanzen selbst: *Die Stereoisomerie des Paares Cinchonin—Cinchonidin wie des Paares Chinin—Chinidin wird durch die spiegelbildliche Anordnung an (3) verursacht. Über die Anordnung an dem vierten noch bleibenden asymmetrischen Kohlenstoffatom (4), an dem das Hydroxyl haftet, läßt sich nichts mit Bestimmtheit aussagen, da es zurzeit noch an verwertbaren experimentellen Daten fehlt.*

## II. Die Pasteurschen Umlagerungen.

Pasteur hat beobachtet<sup>1)</sup>, daß das Isomerenpaar Chinin und Chinidin durch Einwirkung der Wärme in die nämliche isomere Verbindung, das Chinicin<sup>2)</sup> und das Isomerenpaar Cinchonin und Cinchonidin in das nämliche Cinchonicin<sup>3)</sup> übergeht. Die dabei eintretenden Änderungen im Drehungsvermögen sind die folgenden:



Die Pasteursche Deutung der Vorgänge möge mit seinen eigenen Worten wiedergegeben werden.

„La molécule de la quinine est double, formée de deux corps actifs, l'un qui dévie beaucoup à gauche, et l'autre très-peu à droite. Ce dernier, stable sous l'influence de la chaleur, résiste à une transformation isomérique, et, persistant sans altération dans la quinicine, il donne à celle-ci sa faible déviation à droite. L'autre groupe, très-actif au contraire, devient inactif quand on chauffe la

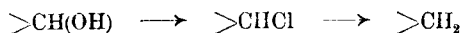
<sup>1)</sup> Compt. rend. 37, 110 (1853). Diese Annalen 88, 209 (1853).

<sup>2)</sup> Chinotoxin von v. Miller und Rohde genannt.

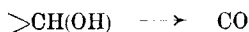
<sup>3)</sup> Cinchotoxin nach v. Miller und Rohde.



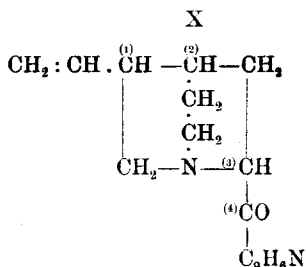
stehen. Wir sahen, daß die Verschiedenheit der durch Reduktion



entstandenen stereoisomeren Desoxybasen lediglich auf der spiegelbildlichen Anordnung an (3) beruht. Dem entsprechend sollten auch die durch Oxydation



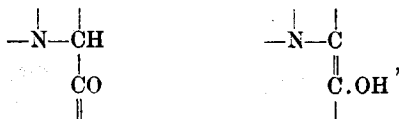
hervorgegangenen Ketone im gleichen Sinne verschieden, das heißt stereoisomer sein. In Wirklichkeit liefert aber die Oxydation<sup>1)</sup> von Cinchonin und Cinchonidin nur eine und dieselbe feste Verbindung, das Cinchoninon (Formel X)



und die Oxydation von Chinin und Chinidin das Chininon. Es muß also in je einem Falle eine Umlagerung eingetreten sein.

Nun nehmen die Ketone im Vergleich mit den Muttersubstanzen und anderen Abkömmlingen eine Sonderstellung ein: sie zeigen

1. die Erscheinung der Keto-Enol-Tautomerie, das heißt, sie reagieren bald im Sinne einer Keto-, bald im Sinne einer Enolform

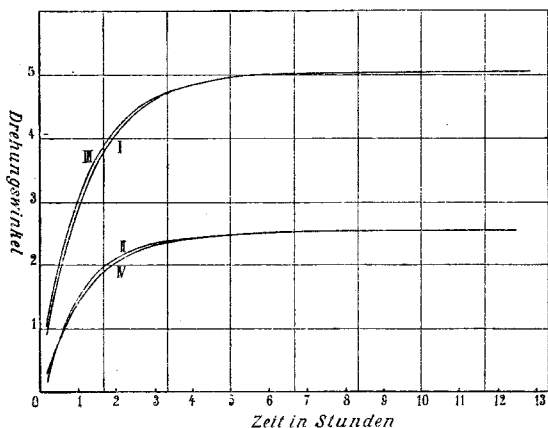


<sup>1)</sup> Größere Mengen der Chinaalkaloide habe ich im Versuchslaboratorium der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning Höchst am Main oxydieren dürfen. Dafür möchte ich auch an dieser Stelle der Direktion der Farbwerke aufrichtig danken.

2. die Erscheinung der Mutarotation,<sup>1)</sup> das heißt, das Drehungsvermögen frisch bereiteter Lösungen ändert sich mit der Zeit und erreicht schließlich einen konstanten Endwert.

Die Belege für das Auftreten von Tautomerie sind bei früheren Gelegenheiten<sup>2)</sup> mitgeteilt worden. Die Versuche über das Verhalten der verschiedenen Ketonpräparate gegenüber dem polarisierten Lichte werden im experimentellen Teile der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrieben. Hier mögen zwei Diagramme eine Vorstellung von den Änderungen geben.

Mutarotation alkoholischer Lösungen von Cinchoninon.



Cinchoninon aus Cinchonin.

Kurve I: Konzentration 3,3050

„ II: „ 1,6525

Cinchoninon aus Cinchonidin.

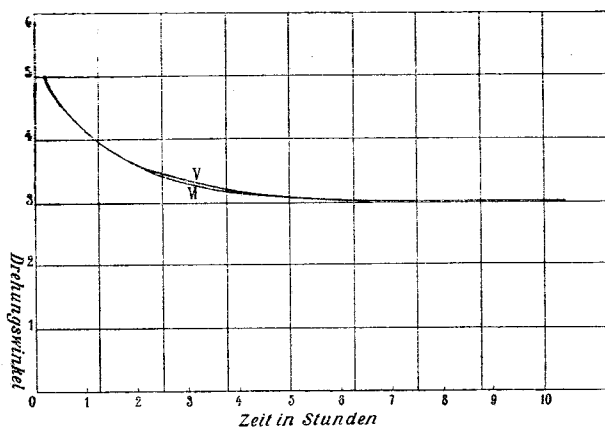
Kurve III: Konzentration 3,3050

„ IV: „ 1,6525

<sup>1)</sup> Diese Bezeichnungsweise rührt von Lowry, Journ. chem. Soc. 75, 211 (1899), her. Sie ist der allgemeinste Ausdruck für die Erscheinung und daher dem älteren Namen „Multirotation“ (Wheeler und Tollens 1889) vorzuziehen.

<sup>2)</sup> Rabe, Ackermann und Schneider, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3655 (1907); 41, 62 und 871 (1908). Rabe, Kuliga und Naumann, diese Annalen 264, 330 (1909).

## Mutarotation alkoholischer Lösungen von Chininon.



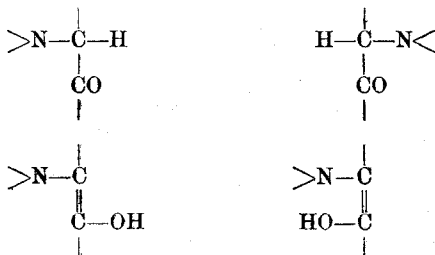
Kurve V: Chininon aus Chinin.

" VI: " " Chinidin.

Konzentration in beiden Fällen 2,0000.

Die Gestalt der Kurven verdeutlicht wohl am besten die Identität der Präparate von Cinchoninon und der von Chininon. Warum kommt aber, um bei einem Beispiele zu bleiben, die Stereoisomerie von Cinchonin und Cinchonidin bei der Oxydation zum Verschwinden? Auf diese Frage gewährt die Kombinierung des chemischen und des optischen Verhaltens eine untrügliche Antwort.

Das Phänomen der Tautomerie weist auf die Gegenwart eines beweglichen Wasserstoffatoms hin, durch dessen Hin- und Herwandern sich in Lösungen ein dynamisches Gleichgewicht der beiden (optisch isomeren) Keto- und der beiden (geometrisch isomeren) Enolformen



herstellen kann. Und das Phänomen der Mutarotation zeigt, daß sich beim Lösungsvorgange ein solches Gleichgewicht wirklich herstellt.

So wird es verständlich, daß bei der Oxydation von Cinchonin und von Cinchonidin identische Lösungen resultieren, aus denen das bei  $128^{\circ}$  schmelzende Cinchoninon als die am schwersten lösliche Komponente des Gleichgewichtes auskristallisiert.

Gegen die vertretene Auffassung läßt sich immerhin zweierlei einwerfen. Man könnte die Ursache der Mutarotation erstens in der Anlagerung von Lösungsmitteln an Cinchoninon suchen. Zur Widerlegung dieses Einwandes dient das Verhalten des Cinchoninonmonochlorhydrates. Von ihm existieren nämlich Präparate in festem Zustande, die aus verschiedenen zusammengesetzten Gemischen der Salze der isomeren Formen bestehen. Sie schmelzen zwar bei derselben Temperatur, aber unterscheiden sich optisch insofern, als nicht die Anfangs-, wohl aber die Endwerte des Drehungsvermögens identisch sind.

Die Tabelle 1 enthält die Resultate sorgfältig angestellter Parallelversuche. Salze I wurden unter gleichen, Salze II ebenfalls unter gleichen, aber anders wie bei I gewählten Bedingungen zur Abscheidung gebracht.

Tabelle 1. (Russell.)

Mutarotation des Cinchoninonmonochlorhydrates  
in Chloroform.

	Salze I		Salze II	
	bereitet mit Keton aus Cinchonin	Cinchonidin	bereitet mit Keton aus Cinchonin	Cinchonidin
Anfangswert $\alpha_D$	- 3,08°	- 3,07°	+ 2,98°	+ 2,96°
Endwert $\alpha_D$	+ 5,52°	+ 5,52°	+ 5,56°	+ 5,52°
erreicht in etwa	167 Std.	180 Std.	146 Std.	162 Std.



Die Differenz in den Anfangswerten, die Gleichheit in den Endwerten, die Übereinstimmung bei den Parallelversuchen I und bei den Parallelversuchen II beweisen die Unhaltbarkeit des ersten Einwandes.

Zweitens könnte man an die Bildung oder den Zerfall polymerer Cinchoninomoleküle denken. Auch dieser Einwand wurde entkräftet. Denn mit Hilfe der Gefriermethode ließen sich bei der Auflösung von Cinchoninon in Benzol keine Änderungen in der Molekulargröße, wohl aber mit Hilfe des Polarimeters Änderungen im Drehungsvermögen feststellen.

Tabelle 2. (Russell.)

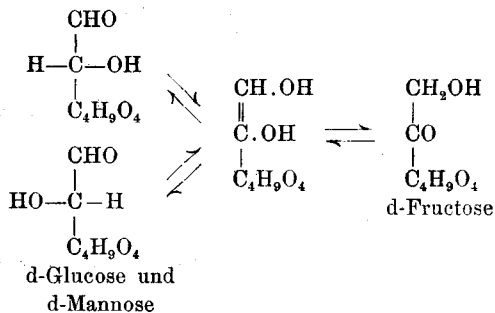
		Lösung von Cinchoninon in Benzol	
		frisch bereitet	im Gleichgewicht befindlich
Molgew. {	gefunden	284	292
	berechnet	292	292
beobachteter Drehungswinkel $\alpha_D$ }		$-4,63^\circ$ bei $14^\circ$	$+4,85^\circ$ bei $14^\circ$

Wie Pasteur in einem seiner beiden Vorträge: *Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels*<sup>1)</sup> hervorhebt, hat Biot seit etwa 1840 die Ansicht vertreten, daß „das Studium des Rotationsvermögens eines der sichersten Mittel biete, in die Erforschung der Molekularkonstitution der Körper tiefer einzudringen“. Für die Wahrheit dieses Ausspruches ist die vorliegende optisch-chemische Studie ein neuer Beleg. Hat doch die Verwendung des polarisierten Lichtes einen Einblick in das Innere kompliziert aufgebauter Moleküle gewährt und damit zu der experimentellen Verknüpfung unserer heutigen Theorien über die Lagerung und über die Bewegung der Atome geführt:

<sup>1)</sup> Paris 1860 (1861). Zitiert nach Ostwalds Klassiker Nr. 28, Seite 15.

wir sahen, wie das Wandern eines Wasserstoff-  
atomes das Auftreten und Verschwinden von  
Asymmetrie verursacht.

Eine solche Wechselbeziehung zwischen Stereoisomerie und Tautomerie ist zwar oft vermutet, aber nie mit Sicherheit erwiesen worden.<sup>1)</sup> Hier erinnere ich nur an die für die Biochemie vielleicht außerordentlich wichtigen Untersuchungen über den Traubenzucker.<sup>2)</sup> Der Gedanke liegt ja außerordentlich nahe, die beim Cinchoninon gemachten Erfahrungen zu verallgemeinern und anzunehmen, daß auch beim Traubenzucker ein bewegliches Wasserstoffatom



seinen Platz wechsele<sup>3)</sup> und daß jeder dieser Vorgänge durch die Anwesenheit bestimmter Katalysatoren (Enzyme) bald beschleunigt, bald verzögert werde. Um die Lösung dieses Problems anzubahnen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Roy die Bestimmung des Drehungsvermögens und der elektrischen Leitfähigkeit bei Traubenzucker-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. P. Walden, Über das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3078 (1895).

<sup>2)</sup> Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3078 (1895). E. von Lippmann, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 203 (1896). Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 232 (1898). E. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. **26**, 60 (1898). R. Behrend und Roth, diese Annalen **331**, 359 (1904), wo sich eine Literaturzusammenstellung findet. Nef, diese Annalen **335**, 241 (1904).

<sup>3)</sup> Man vergleiche hierzu Rabe, diese Annalen **332**, 25 (1904).

lösungen kombiniert. Über unsere Versuche werden wir später in anderem Zusammenhange Bericht erstatten.

### Experimenteller Teil.<sup>1)</sup>

Das Beobachtungsmaterial gliedert sich in die Abschnitte:

- I. Optisches Drehungsvermögen von Chinaalkaloiden.
- II. Bereitung und polarimetrische Prüfung der Chloride.
- III. Optisches Drehungsvermögen der Desoxybasen.
- IV. Mutarotation bei den Ketonen.
- V. Optische Untersuchung von Oximidovinylchinuklidinpräparaten verschiedener Herkunft.

#### I. Optisches Drehungsvermögen von Chinaalkaloiden.

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Versuche lehren daß sich das Drehungsvermögen der Chinaalkaloide nicht mit der Zeit ändert.

##### *Cinchonin.*<sup>2)</sup>

Optisches Drehungsvermögen in 99 prozentigem Alkohol:<sup>3)</sup>

frisch bereitet:  $[\alpha]_D^{20} = + 224,4$  ( $c = 0,6060$  bei  $20^\circ$ ),

nach 8 Tagen:  $[\alpha]_D^{20} = + 225,2$ .

##### *Monochlorhydrat des Cinchonins.*<sup>4)</sup>

Optisches Drehungsvermögen des entwässerten Salzes in Chloroform:

frisch bereitet:  $[\alpha]_D^{25} = + 133,6$  ( $c = 1,407$  bei  $20^\circ$ ),

nach 24 Stunden:  $[\alpha]_D^{25} = + 132,9$ .

<sup>1)</sup> Die Dissertationen der Herren Erich Kuliga, Jena 1909, Oswald Marschall, Jena 1910, Wilhelm Naumann, Jena 1908 (1909), William F. Russell, Jena 1910, geben Aufschluß über ihren Anteil.

<sup>2)</sup> Hesse, diese Annalen 182, 130 (1876):  $[\alpha]_D^{15} = + 226,13$  in 97 prozentigem Alkohol. Oudemans, diese Annalen 182, 44 (1876):  $[\alpha]_D^{15} = 223,2$  in absolutem Alkohol.

<sup>3)</sup> Alle Drehungen wurden mit Hilfe eines 200 mm-Rohres bestimmt.

<sup>4)</sup> Hesse, diese Annalen 176, 230 (1875):  $[\alpha]_D = + 119,71^\circ$ .

*Cinchonidin.*<sup>1)</sup>

Optisches Drehungsvermögen in Chloroform:

frisch bereitet:  $[\alpha]_D^{14} = -86,2$  ( $c = 1,0955$  bei Zimmertemp.nach 5 Tagen:  $[\alpha]_D^{14} = -86,7$ .In 99 prozentigem Alkohol:  $[\alpha]_D^{11} = -111,0$  ( $c = 0,878$ ).*Chinin.*<sup>2)</sup>Optisches Drehungsvermögen der entwässerten Base  
in 99 prozentigem Alkohol:frisch bereitet:  $[\alpha]_D^{15} = -158,2$  ( $c = 2,136$  bei 15°),

nach 4 Tagen: konstant.

*Chinidin.*<sup>3)</sup>

Optisches Drehungsvermögen in 99 prozentigem Alkohol:

frisch bereitet:  $[\alpha]_D^{15} = +243,5$  ( $c = 0,7735$  bei 15°),

nach 6 Tagen: konstant.

*Hydrocinchonin.*<sup>4)</sup>

Optisches Drehungsvermögen in 99 prozentigem Alkohol:

frisch bereitet:  $[\alpha]_D^{14} = +189,8$  ( $c = 0,406$  bei 12°),nach 8 Tagen:  $[\alpha]_D^{12} = +192,1$ .**II. Bereitung und polarimetrische Prüfung der Chloride.**

Da beim Ersatz von Hydroxyl durch Chlor häufig stereochemische Umlagerungen eintreten, muß die Darstellung der Chloride bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen und eine möglichst befriedigende Ausbeute liefern. Diesen Ansprüchen genügt das von uns angewandte Verfahren, während die Methode von Koenigs<sup>5)</sup> nach den

<sup>1)</sup> Hesse, diese Annale n205, 199 (1880):  $[\alpha]_D^{15} = -70,0$  in Chloroform.

<sup>2)</sup> Oudemans, diese Annalen 182, 44 (1876):  $[\alpha]_D^{17} = -167,5$  in absolutem Alkohol.

<sup>3)</sup> Oudemans, diese Annalen 182, 44 (1876):  $[\alpha]_D^{17} = +255,4$  in absolutem Alkohol.

<sup>4)</sup> Hesse, diese Annalen 300, 46 (1898):  $[\alpha]_D^{15} = +204,5$  in absolutem Alkohol.

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 13, 286 (1880); 14, 1854 (1881); 17, 1895 (1884); 25, 1545 (1892).

Erfahrungen von Skraup und Zwenger<sup>1)</sup> wie nach eigenen Beobachtungen wenig befriedigende Resultate gibt.

Koenigs erhitzte zum Beispiel Cinchoninmonochlorhydrat mit Phosphorpentachlorid unter Verwendung von Phosphoroxychlorid oder von Chloroform als Lösungsmittel und konnte, wie es scheint, das gebildete Cinchoninchlorid ohne große Schwierigkeiten in krystallisiertem Zustande gewinnen. Bei der Wiederholung dieser Versuche haben wir stets nur Öle erhalten, die selbst beim Animpfen mit auf anderem Wege gewonnenen Krystallen des Cinchoninchlorids nicht erstarrten. Ähnlich ist es Skraup und Zwenger ergangen; sie schlugen deshalb einen Umweg über das salzsaure Salz der Chlorbase ein. Aber auch ihren Angaben folgend konnte Naumann<sup>2)</sup> aus 100 g Cinchoninmonochlorhydrat nur 14,2 g krystallisiertes Chlorid erhalten.

Vermeidet man aber nach Möglichkeit eine Temperatursteigerung, so erzielt man wesentlich bessere Ausbeuten.

#### *Cinchoninchlorid.*

Eine Auflösung von 33 g wasserfreiem Cinchoninmonochlorhydrat (bei 110° getrocknet) in 300 ccm Chloroform wurde in einer Flasche mit gut schließendem Stopfen mit 25 g feingepulvertem Phosphorpentachlorid allmählich unter Kühlen mit Brunnenwasser und Umschütteln versetzt. Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde das Gemisch nach weiterem Zusatz von 25 g Phosphorpentachlorid über Nacht auf der Maschine geschüttelt, wobei sich allmählich salzsaures Cinchoninchlorid abschied. Dann wurde das Reaktionsprodukt in 600 ccm Eiswasser eingegossen und durch Turbinieren für gute Durchmischung gesorgt. Aus der abgetrennten wäßrigen Lösung schied Ammoniak die Base als ein Öl ab, das schon

<sup>1)</sup> Monatsh. 21, 542 (1900).

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissertation Jena 1908.

beim Anreiben mit Äther krystallinisch erstarrte (Schmelzpunkt etwa  $58^{\circ}$ ). Ausbeute 80 Proz. der Theorie.

Cinchoninchlorid krystallisiert man zweckmäßig aus wäßrigem Alkohol oder aus gewöhnlichem Äther um. So gewonnene Präparate erhöhten bei weiterem Umlösen ihren Schmelzpunkt nicht mehr.

Die lufttrockne Substanz enthält in Übereinstimmung mit den Angaben von Skraup und Zwerger<sup>1)</sup> 2 Mol. Krystallwasser. Eine Differenz besteht in bezug auf Schmelzpunkterscheinungen. Koenigs<sup>2)</sup> gibt den Schmelzpunkt mit  $72^{\circ}$  an. Später beobachteten Skraup und Zwerger, daß „der Schmelzpunkt der Substanz bei  $82^{\circ}$  liegt, wenn sie lufttrocken ist, aber bei  $72^{\circ}$ , wie Koenigs angegeben, wenn sie im Exsiccator getrocknet ist“. Die letzten Beobachtungen ließen sich nicht bestätigen.

Die lufttrockne Base schmilzt bei  $72^{\circ}$ . Beim Trocknen über Schwefelsäure geht die krystallinische Struktur verloren; geht man von einem gut gepulverten Präparat aus, so erhält man schließlich eine wasserfreie, bei etwa  $110^{\circ}$  dickflüssig werdende Substanz.

0,4080 g lufttrocken gaben 0,1685 AgCl.

0,4460 g lufttrocken verloren beim siebentägigen Stehen über

Schwefelsäure 0,0446  $H_2O$ .

Ber. für  $C_{19}H_{21}N_2Cl + 2H_2O$

Cl 10,16 Gef. 10,22

$H_2O$  10,33 10,00

#### *Optisches Drehungsvermögen.*<sup>3)</sup>

Wasserhaltige Base in 99 prozentigem Alkohol:

$[\alpha]_D^{25} = +49,77$  ( $c = 2,009$  bei Zimmertemperatur).

Entwässerte Base in 99 prozentigem Alkohol:

$[\alpha]_D^{25} = +55,7$  ( $c = 1,975$  bei Zimmertemperatur).

Entwässerte Base in Chloroform:

$[\alpha]_D^{25} = +62,2$  ( $c = 2,007$  bei Zimmertemperatur).

<sup>1)</sup> Wien. Monatsh. 21, 542 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1854 (1881).

<sup>3)</sup> Wien. Monatsh. 21, 544 (1900):  $[\alpha]_D^{20} = +48,77$  in absolutem Alkohol.

*Monochlorhydrat des Cinchoninchlorids.*

Optisches Drehungsvermögen in Wasser:

frisch bereitet:  $[\alpha]_D^{24} = + 49,50$  ( $c = 1,5555$  bei  $20^\circ$ ),nach 24 Stunden:  $[\alpha]_D^{24} = + 48,86$ .*Cinchonidinchlorid.*

33 g bei  $100^\circ$  getrocknetes Cinchonidinmonochlorhydrat lieferten in der eben beschriebenen Weise behandelt die rohe Chlorbase als ein Öl, das selbst durch Anreiben mit wenig Äther nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es wurde deshalb in etwa 200 ccm Äther gelöst und die erhaltene Lösung nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat auf etwa 50 ccm eingeengt. Nach Zusatz von Ligroin schied sich das Chlorid in weißen Krystallen ab, die durch Umlösen aus einem Gemisch von Äther und Ligroin (Siedep.  $40\text{--}50^\circ$ ) gereinigt wurden. Ausbeute 20 g. Schmelzp.  $108^\circ$  in Übereinstimmung mit Koenigs.<sup>1)</sup>

Optisches Drehungsvermögen in 99prozentigem Alkohol:

 $[\alpha]_D^{24} = + 78,2$  ( $c = 2,020$  bei Zimmertemperatur);

in Chloroform:

 $[\alpha]_D^{24} = + 90,9$  ( $c = 2,009$  bei Zimmertemperatur).*Monochlorhydrat des Cinchonidinchlorids.*

Optisches Drehungsvermögen in Wasser:

 $[\alpha]_D^{24} = + 24,16$  ( $c = 1,573$  bei  $20^\circ$ ).*Chininchlorid.<sup>2)</sup>*

50 g sorgfältig getrocknetes Chininmonochlorhydrat gaben bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid die Chlorbase in Form eines dicken Öles, das beim Anreiben mit wenig Äther allmählich krystallinisch erstarrte. Die

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1987 (1884).

<sup>2)</sup> Comstock und Koenigs, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1988 (1884). Dieselben geben nicht, wie man nach „Beilstein“ Bd. III, 817 vermuten könnte, an, daß das Cinchonidinchlorid mit 2 Mol.  $H_2O$  krystallisiere. Die Angabe im „Beilstein“ beruht wohl auf einem Irrtum.

festen Substanz wurde durch Umlösen aus wenig heißem Benzol gereinigt. Ausbeute 50 Proz. der Theorie.<sup>1)</sup> Schmelzp. 151—152° (Comstock und Koenigs 151°).

Optisches Drehungsvermögen in 99prozentigem Alkohol:

$$[\alpha]_D^{25} = + 60,36 \text{ (} c = 1,9465 \text{ bei } 15^\circ \text{),}$$

$$= + 61,03 \text{ (} c = 1,966 \text{ bei } 15^\circ \text{).}$$

### *Chinidinchlorid.*

40 g getrocknetes Chinidinmonochlorhydrat gaben in der beim Cinchoninchlorid geschilderten Weise mit Phosphorpentachlorid behandelt eine ölige Chlorbase, deren konzentrierte ätherische Lösung nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat beim Anreiben einen krystallinischen Niederschlag absetzte. Durch nochmaliges Umlösen aus gewöhnlichem Äther wurden farblose prismatische Nadelchen erhalten, die in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Comstock und Koenigs<sup>2)</sup> bei 131—132° schmolzen und kein Krystallwasser enthielten. Ausbeute 50 Proz. der Theorie.

Optisches Drehungsvermögen in 99prozentigem Alkohol:

$$[\alpha]_D^{25} = + 35,25 \text{ (} c = 1,943 \text{ bei } 15^\circ \text{).}$$

### III. Optisches Drehungsvermögen der Desoxybasen.

Die beschriebenen Chloride gehen nach Koenigs<sup>3)</sup> bei der Reduktion mit Eisen und Schwefelsäure in Basen über, welche Wasserstoff an Stelle des Chlors enthalten und als Desoxybasen bezeichnet werden. Die angewandten Reaktionsbedingungen sind so gemäßigte, daß an eine Umlagerung nicht gut gedacht werden kann.

Neben den Desoxybasen entstehen, wie auch schon Koenigs festgestellt hat, die betreffenden Anhydrobasen



<sup>1)</sup> Die Mutterlaugen enthalten noch weiteres Chininchlorid, Schmelzp. 151°; es läßt sich jedoch nur schwierig von nicht krystallisierenden Beimengungen abtrennen.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1223 (1885).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3145 (1895).



In einem einzigen Falle, nämlich bei der Reduktion des Cinchoninchlorids, hat Naumann<sup>1)</sup> auch das ursprüngliche Alkaloid, also das Cinchonin  $>\text{CHCl} \rightarrow >\text{CH.OH}$  zurückgewonnen. Damit ist wenigstens einmal die für stereochemische Beziehungen wichtige Rückverwandlung erreicht worden.

*Desoxycinchonin.*

12 g Cinchoninchlorid in einer Mischung von 240 ccm Wasser und 24 ccm konz. Schwefelsäure blieben mit 12 g Eisenfeile bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln 48 Stunden stehen.<sup>2)</sup> Dann wurde die gleiche Behandlung unter weiterem Zusatz von 5 g Eisen noch 24 Stunden fortgesetzt. Erst jetzt erwies sich die aus einer Probe in Freiheit gesetzte Base als chlorfrei. Die abfiltrierte schwefelsaure Lösung wurde in der Hitze mit starker Sodalösung versetzt, der gebildete Niederschlag abgesogen und nach dem Trocknen mit Alkohol ausgekocht. Das beim Abtreiben des Alkohols hinterbleibende Öl wurde zur Entfernung anorganischer Substanzen in Äther aufgenommen. Aus dieser ätherischen Lösung krystallisierte nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und nach dem Einengen die Desoxybase aus. Sie wurde durch Umlösen aus Ligroin gereinigt. Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit Koenigs 91°. Ausbeute 4 g.

Aus der Mutterlauge wurden noch 0,5 g Cinchen in Form des schwerlöslichen Tartrates isoliert.

Bei einem anderen Versuch<sup>3)</sup> wurden 12 g krystallisiertes und durch Analyse auf seine Reinheit geprüftes *Cinchoninchlorid* wie oben mit dem Reduktionsgemisch behandelt. Das erhaltene ölige Basengemenge lieferte mit 120 ccm einer 10prozentigen Weinsäurelösung nach 16stündigem Stehen kein schwer lösliches Cinchentartrat.

<sup>1)</sup> Dissertation Jena 1908 (1909).

<sup>2)</sup> Russell, Dissertation Jena 1910.

<sup>3)</sup> Naumann, Dissertation Jena 1908 (1909).

Es wurden daher die basischen Anteile mit Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt und mit Äther gesammelt. Das so zurückgewonnene Öl (9 g) löste sich zunächst in Äther, aber beim Stehen krystallisierten allmählich 1,8 g Cinchonin und nach dem Einengen weitere 0,9 g Cinchonin vom Schmelzp. 256—257° aus.

0,1739 g gaben 0,4934 CO<sub>2</sub> und 0,1200 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
C	77,55	77,37
H	7,48	7,72

Nach dem weiteren Einengen obiger ätherischer Lösung schieden sich erst beim Animpfen 1,1 g Desoxycinchonin ab.

Die Rückbildung des Cinchonins muß auf der hydrolytischen Wirkung des Reduktionsgemisches beruhen. Herr Naumann versuchte daher die Verseifung bei Abwesenheit von Eisen zu erreichen. Aber 2 g Cinchoninchlorid gaben in der entsprechenden Weise mit Schwefelsäure behandelt selbst nach achttägigem Stehen keine nachweisbaren Mengen von Cinchonin. Das Resultat änderte sich auch nicht bei Zusatz von Ferrosulfat, das bei jener Reduktion entsteht und die Rolle eines Katalysators hätte spielen können.

Es müssen daher weitere Versuche angestellt werden, um zu ergründen, warum unter den Reaktionsprodukten auch Cinchonin aufzutreten vermag.

Optisches Drehungsvermögen in 99prozentigem Alkohol:

- a) frisch bereitet:  $[\alpha]_D^{19} = +179,3$  ( $c = 2,025$  bei Zimmertemperatur);  
 b) nach 30 Minuten:  $[\alpha]_D^{18} = +180,7$  ( $c = 1,965$  bei 20°);  
 „ 4 Tagen:  $[\alpha]_D^{17} = +180,4$ ;  
 „ 8 „ :  $[\alpha]_D^{20} = +181,2$ ;  
 in Chloroform:  $[\alpha]_D^{19} = +194,3$  ( $c = 2,030$ ).

#### *Desoxycinchonidin.*

12 g Cinchonidinchlorid lieferten bei gleicher Behandlung 4 g Desoxycinchonidin. Die aus Ligroin umkrystallisierte Verbindung zeigte den von Koenigs<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 29, 373 (1896).

mitgeteilten Schmelzp. 60—62°. Unter den Einwirkungsprodukten wurde Cinchen nicht aufgefunden.

Optisches Drehungsvermögen

in 99prozentigem Alkohol:  $[\alpha]_D^{18} = -29,9$  ( $c = 2,006$ );

in Chloroform:  $[\alpha]_D^{18} = -19,7$  ( $c = 2,006$ ).

*Desoxychinin.*<sup>1)</sup>

Diese Desoxybase läßt sich in guten Krystallen nur aus wasserhaltigem Äther gewinnen. Bei der Bereitung aus 25 g Chininchlorid wurde ein Öl erhalten, dessen Auflösung in wasserhaltigem Äther erst nach achttägigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrte. Ausbeute an umkrystallisierter Substanz 25 Proz. der Theorie.

Die lufttrockne Verbindung, farblose Stäbchen, schmilzt langsam erhitzt bei 48° (Koenigs gegen 52°) und enthält nicht, wie Koenigs angibt, 2 $\frac{1}{2}$  Mol., sondern nur 2 Mol. Krystallwasser.

0,4504 g verloren bei 100° getrocknet 0,0462 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O

Gef.

H<sub>2</sub>O

10,46

10,26

0,1327 g bei 100° getrocknet gaben 0,3798 CO<sub>2</sub> und 0,0926 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>

Gef.

C

77,92

78,06

H

7,79

7,75

Optisches Drehungsvermögen in 99prozentigem Alkohol:

a) wasserhaltige Substanz:  $[\alpha]_D^{15} = -93,0$  ( $c = 2,252$  bei 15°);

b) wasserfreie Substanz:  $[\alpha]_D^{15} = -97,7$  ( $c = 2,021$  bei 20°).

*Desoxychinidin.*<sup>2)</sup>

Diese Desoxybase wurde in der gleichen Weise dargestellt wie das Desoxycinchonin. Sie besitzt ein bedeutend größeres Krystallisationsvermögen wie das stereoisomere Desoxychinin. Man braucht nur alkoholische Lösungen vorsichtig mit Wasser zu verdünnen, so scheidet sie in Form farbloser, dem rhombischen System an-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 29, 372 (1896).

<sup>2)</sup> Koenigs, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3147 (1895).

gehörender Krystalle<sup>1)</sup> aus. Ausbeute 75 Proz. der Theorie.

Die reine Verbindung schmolz bei 80–82° und enthielt 2 Mol. Krystallwasser, besaß also die von Koenigs angegebenen Eigenschaften.

0,4508 g verloren bei 100° getrocknet 0,0462 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

Gef.

H<sub>2</sub>O

10,46

10,25

0,1168 g bei 100° getrocknet gaben 0,3324 CO<sub>2</sub> und 0,0819 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>

Gef.

C

77,92

77,62

H

7,79

7,79

Optisches Drehungsvermögen in 99 prozentigem Alkohol:

a) wasserhaltige Substanz:  $[\alpha]_D^{15} = + 191,9$  ( $c = 2,254$  bei 15°);

b) wasserfreie Substanz:  $[\alpha]_D^{20} = + 211,1$  ( $c = 2,023$  bei 20°).

#### IV. Mutarotation bei den Ketonen.

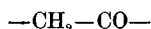
Die von mir angewandten Versuchsbedingungen sind die folgenden: Eine abgewogene Menge der fein pulverisierten Substanz lösten wir unter Verwendung eines geeichten, 20 ccm fassenden Kölbchens möglichst rasch unter Umschwenken in dem betreffenden Lösungsmittel, wobei wegen der Abhängigkeit der Umwandlung von der Temperatur jede Erwärmung vermieden wurde. Die erste Bestimmung des Drehungswinkels erfolgte so rasch wie möglich. Wir benutzten 200 mm lange Polarisationsrohre, einen Halbschattenapparat und als Lichtquelle eine Natriumflamme. Es wurde stets aus mehreren Ablesungen das Mittel genommen. In gleicher Weise wurde jedesmal der Nullpunkt des Apparates bestimmt. Kontrollbestimmungen wichen nur  $\pm 0,01$  bis  $0,02^\circ$  voneinander ab.

#### *Cinchonin.*

Zunächst sei die wichtige Tatsache hervorgehoben, daß die Mutarotation im Gebiete der Chinaalkaloide einzig und allein bei ihren Oxydationsprodukten, den Ketonen

<sup>1)</sup> Nach Messungen von Oswald Marschall, Dissertation Jena 1910.

Cinchoninon. Chininon und Hydrocinchoninon auftritt. Selbst bei Pasteurs Cinchonidin (Formel IX) (v. Miller und Rohdes Cinchotoxin), das den Rest



enthält und sogar Eigenschaften einer tautomeren Verbindung aufweist<sup>1)</sup>, ändert sich trotzdem das Drehungsvermögen nicht merkbar mit der Zeit.

Tabelle 3 (Naumann).

Optisches Drehungsvermögen von Cinchonidin  
in 99prozentigem Alkohol, Konzentration 2,684 bei 20°.

Zeit	Temperatur	$\alpha_D$
20 Minuten	19°	+ 2,69°
30 „	18	2,67
1 Stunde	18	2,66
6 Stunden	19,5	2,67
1 Tag	18	2,66
3 Tage	18	2,67
6 „	18,5	2,66
7 „	18	2,66

$\alpha_D^{18}$  im Durchschnitt = + 49,62.

### Cinchoninon.

Die zu den stereochemischen Untersuchungen dienenden Präparate von Cinchoninon aus Cinchonin und von Cinchoninon aus Cinchonidin sind durch sorgfältiges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt worden.

Der Vergleich der Präparate geschah in käuflichem absolutem Alkohol, von uns als 99prozentig bezeichnet. Um den Sinn der Drehung sicher festzustellen, wählten wir zwei verschiedene Konzentrationen (s. Tabelle 4 u. 5, S. 110 u. 111).

Die ersten Ablesungen bei den Parallelversuchen der Tabellen 4 und 5 stimmen nicht vollkommen überein. Es ist das naturgemäß auch nicht zu erwarten, da die Ablesungen bei dem Präparat aus Cinchonidin immer ein

<sup>1)</sup> Rabe und Schneider, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 877 (1908).

Tabelle 4 (Russell).

Optisches Drehungsvermögen von Cinchoninon  
in 99prozentigem Alkohol.

Konzentration 3,302 bei 20°. Ablesungstemperatur 20°.

Zeit in Minuten	$\alpha_D$ bei Keton aus Cinchonin	$\alpha_D$ bei Keton aus Cinchonidin
10	+ 0,92°	+ 1,04°
20	1,49	1,58
30	1,93	2,04
40	2,30	2,45
50	2,60	2,75
60	2,91	3,06
75	3,33	3,39
95	3,68	3,74
105	3,80	3,94
115	3,98	4,11
125	4,13	4,19
135	4,27	4,31
145	4,33	4,41
165	4,41	4,45
175	4,49	4,54
185	4,57	4,60
195	4,64	4,64
205	4,64	4,69
215	4,71	4,71
225	4,75	4,79
235	4,79	4,82
255	4,84	4,87
315	4,92	4,91
375	5,00	5,03
435	5,03	5,03
495	5,07	5,08
555	5,08	5,08
615	5,04	5,04
675	5,04	5,04
735	5,04	5,04
795	5,03	5,03
	konstant	konstant
	$\alpha_D^{20} = + 76,1$	$\alpha_D^{20} = + 76,1$

Tabelle 5. (Russell.)  
Optisches Drehungsvermögen von Cinchonin in  
99 prozentigem Alkohol.

Konzentration 1,652 bei 20°.  
Ablesungstemperatur 20°.

Zeit in Minuten	$\alpha_D$ bei Keton aus Cinchonin	$\alpha_D$ bei Keton aus Cinchonidin
10	+ 0,17°	+ 0,29°
20	0,52	0,61
30	0,85	0,84
40	1,11	1,04
50	1,33	1,21
60	1,51	1,41
70	1,66	1,58
90	1,95	1,85
125	2,17	2,11
185	2,38	2,34
245	2,46	2,42
365	2,50	2,50
425	2,55	2,53
485	2,55	2,53
545	2,54	2,54
605	2,54	2,54
665	2,54	2,54
	konstant	konstant
	$[\alpha]_D^{20} = + 76,9$	$[\alpha]_D^{20} = + 76,9$

wenig später erfolgten, als bei dem Präparat aus Cinchonin.

Die wichtigen Schlußfolgerungen, die die beiden Tabellen zu ziehen gestatten, sind schon im theoretischen Teile verwertet worden. Hier muß auf etwas anderes aufmerksam gemacht werden. Wir beobachteten nämlich gegen Ende eine geringe Umkehr. Eine solche Umkehr in der Mutarotation wurde bisher, soweit wir sehen, niemals konstatiert. Sie stellt sich beim Cinchonin immer ein (Tabelle 4, 5 und 6); beim Chininon aber wurde nichts Derartiges beobachtet.

Tabelle 6. (Naumann.)

Konzentration	Cinchoninon aus			
	Cinchonin		Cinchonidin	
	3,279	3,270	3,305	3,302
$\alpha_D$ Anfangswert . . .	+ 4,07°	+ 3,67°	+ 3,61°	+ 0,72°
Höchstwert . . . . .	5,06	5,04	4,89	4,85
Endwert . . . . .	5,00	4,94	4,78	4,73

Eine Erklärung für diese Umkehr bringt wohl die Annahme, daß sich Vorgänge von verschiedener Geschwindigkeit und entgegengesetzter optischer Wirkung bei der Herstellung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Keto- und den beiden Enolformen des Cinchoninons überdecken.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Mutarotation mit der *Existenz polymerer Cinchoninonmoleküle* im Zusammenhange stehe, wurde mit dem Lösungsmittel gewechselt. Benzol erstarrt bei etwa + 5°. Daher darf man die in Benzol bei Zimmertemperatur erhaltenen Werte für  $\alpha_D$  und die nach der Gefriermethode ermittelten Molekulargewichte ohne Bedenken aufeinander beziehen.

100 ccm obiger Lösung enthielten 3,305 g Cinchoninon und wogen 90,3236 g.

Gefrierpunkt des Lösungsmittels Benzol . . . . .	4,02°
„ der frisch bereiteten Lösung . . . . .	3,35
„ des Lösungsmittels . . . . .	4,00
„ der im Gleichgewicht befindlichen Lösung . . .	3,35

*Cinchoninonmonochlorhydrat.*<sup>1)</sup>

Dieses Salz haben wir durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure bereitet. Es zeigt ebenfalls die Erscheinung der Mutarotation. Solche Präparate besaßen zwar gleiche Schmelzpunkte und im Drehungs-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3655 (1907). Diese Annalen **364**, 344 (1909).



Tabelle 7. (Russell.)

Optisches Drehungsvermögen von Cinchoninon (aus Cinchonin)  
in Benzol.

Konzentration 3,305 bei 12°.

Ablesungstemperatur 14°.

Zeit in Stunden	$\alpha_D$	Molekular- gewicht
0	- 4,63°	284
1	3,95	—
3	3,12	—
5	2,49	—
22	+ 0,98	—
24	1,17	—
27	1,52	—
48	3,33	—
71	4,28	—
94	4,64	—
118	4,85	292
142	4,95	—
164	4,94	—
	konstant	ber. 292
	$[\alpha]_D^{14} = + 74,7$	

vermögen identische Endwerte, aber ganz verschiedene Anfangswerte. Das Nähere siehe im theoretischen Teile S. 96.

*Erste Versuchsreihe.* Zur Darstellung der Salze dienten frische alkoholische Lösungen der Ketonpräparate.

1,5 g Cinchoninon aus Cinchonin bzw. aus Cinchonidin wurden in je 13,8 cem alkoholischer Salzsäure (1 Mol.:1 Mol.) eingetragen. Die Cinchoninone lösten sich rasch auf und die Monochlorhydrate fielen krystallinisch aus. Durch Zugabe von Äther wurde ihre Abscheidung vollendet. Schmelzp. 252—253°<sup>1)</sup> bei beiden Präparaten.

<sup>1)</sup> Früher (Fußnote 1) wurde 245—247° gefunden.

Tabelle 8. (Russell.)

Optisches Drehungsvermögen in Chloroform.

Konzentration 1,656 bei 20°.

Ablesungstemperatur 14°.

Aus Cinchonin		Aus Cinchonidin	
Zeit in Stunden	$\alpha_D$	Zeit in Stunden	$\alpha_D$
0	- 3,08°	0	- 3,07°
9	2,13	8	2,44
22	+ 0,19	24	0,56
32	2,29	28	0,00
47	4,61	32	+ 0,69
56	5,25	53	3,69
76	5,66	78	5,31
119	5,59	120	5,70
143	5,59	166	5,70
167	5,52	190	5,52
konstant		konstant	
$[\alpha]_D^{14} = + 166,6$		$[\alpha]_D^{14} = + 166,6$	

Tabelle 9. (Russell.)

Optisches Drehungsvermögen in Wasser.

Konzentration 1,656 bei 20°.

Ablesungstemperatur 14°.

Aus Cinchonin		Aus Cinchonidin	
Zeit in Stunden	$\alpha_D$	Zeit in Stunden	$\alpha_D$
0	- 1,98°	0	- 1,94°
15	+ 1,90	8	+ 1,16
25	2,15	23	2,13
35	2,20	33	2,18
49	2,20	47	2,20
konstant		konstant	
$[\alpha]_D^{14} = + 66,4$		$[\alpha]_D^{14} = + 66,4$	

*Zweite Versuchsreihe.* Zur Darstellung der Salze dienten im Gleichgewicht befindliche alkoholische Lösungen der Ketonpräparate.

Auflösungen von 1,5 g Cinchoninon aus Cinchonin bzw. aus Cinchonidin in je 40 ccm absoluten Alkohols

blieben 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde die berechnete Menge einer alkoholischen Salzsäurelösung hinzugegeben, bis auf etwa 10 ccm eingengt und mit Äther das salzsaure Salz ausgefällt. Sie schmolzen ebenfalls bei 252—253°.

Tabelle 10. (Russell.)

Optisches Drehungsvermögen in Chloroform.

Konzentration 1,656 bei 20°.

Ablesungstemperatur 14°.

Aus Cinchonin		Aus Cinchonidin	
Zeit in Stunden	$\alpha_D$	Zeit in Stunden	$\alpha_D$
0	+ 2,98°	0	+ 2,96°
5	3,31	4	3,16
20	4,18	19	3,93
28	4,56	27	4,30
49	5,24	48	4,99
73	5,54	75	5,44
97	5,65	99	5,57
112	5,65	114	5,59
146	5,56	162	5,54
232	5,56	234	5,52
	konstant		konstant
	$[\alpha]_D^{14} = + 167,8$		$[\alpha]_D^{14} = + 166,6$

Tabelle 11. (Russell.)

Optisches Drehungsvermögen in Wasser.

Konzentration 1,656 bei 20°.

Ablesungstemperatur 14°.

Aus Cinchonin		Aus Cinchonidin	
Zeit in Stunden	$\alpha_D$	Zeit in Stunden	$\alpha_D$
0	+ 1,13°	0	+ 1,16°
17	2,00	8	1,64
27	2,17	22	2,05
41	2,20	37	2,17
	konstant		konstant
	$[\alpha]_D^{14} = + 66,4$		$[\alpha]_D^{14} = + 65,5$

Die salzsauren Salze der ersten Versuchsreihe zeigten negative, die der zweiten positive Anfangswerte und erreichten den gleichen Endwert, der natürlicherweise von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

In wäßriger Lösung stellt sich das Gleichgewicht rascher her als in Chloroform.

Tabelle 12. (Marschall).

Optisches Drehungsvermögen von Chininon in 99 prozentigem Alkohol.

Konzentration 2,000 bei 15°.

Versuchstemperatur 20°. <sup>1)</sup>

Zeit in Minuten	$\alpha_D$ bei Keton aus Chinin	$\alpha_D$ bei Keton aus Chinidin
10	—	+ 5,02°
15	+ 4,88°	4,87
30	4,55	4,58
45	4,35	4,37
60	4,15	4,12
75	3,97	3,98
90	3,80	3,81
105	3,70	3,68
120	3,62	3,58
135	3,53	3,49
150	3,47	3,44
165	3,42	3,33
180	3,35	3,30
195	3,30	3,28
210	3,24	3,22
225	3,18	3,17
240	3,14	3,13
300	3,10	3,07
360	3,08	3,02
420	3,02	3,02
	konstant	konstant
	$[\alpha]_D^{20} = + 75,5$	$[\alpha]_D^{20} = + 75,5$

<sup>1)</sup> Die beiden Polarisationsrohre blieben, in einem zweiten Rohre gut verschlossen, in einem Thermostaten bei 20° liegen. Die Temperatur des Raumes, in dem das Polarimeter stand, wurde ebenfalls möglichst auf 20° gehalten.

Die Auflösungen in Chloroform waren anfangs farblos, nahmen aber mit der Zeit eine gelbliche Farbe und stark grüne Fluoreszenz an. Mit diesen Änderungen hängt vielleicht auch die geringe Umkehr im Drehungsvermögen zusammen, die bei den vier Chloroformlösungen gegen Ende deutlich bemerkbar war. Eine derartige Umkehr wurde bei den vier wäßrigen Lösungen nicht beobachtet; sie kann aber trotzdem eingetreten sein und sich nur bei der geringeren Zahl von Ablesungen der Beobachtung entzogen haben.

### *Chininon.*

Das für die optischen Untersuchungen benutzte Chininon wurde im wesentlichen nach der früher<sup>1)</sup> mitgeteilten Vorschrift sowohl aus Chinin wie aus Chinidin dargestellt. Die öligen Rohprodukte wurden in wenig heißem Äther gelöst; beim Erkalten und Anreiben schied sich allmählich das Chininon aus, das wiederholt aus Äther umgelöst wurde.

Aus der nächsten Tabelle geht hervor, daß bei zu verschiedenen Zeiten hergestellten Präparaten des Chininons aus Chinin oder des Chininons aus Chinidin von zwei Beobachtern fast dieselben Anfangs- und Endwerte gefunden wurden. Da die betreffenden Konzentrationen und Versuchstemperaturen nicht die gleichen waren, sind an Stelle der abgelesenen Winkel die berechneten Werte des spezifischen Drehungsvermögens eingesetzt.

Tabelle 13. (Kuliga und Marschall.)

	Chininon aus			
	Chinin		Chinidin	
$[\alpha]_D$ Anfangswert . . .	+ 124,0	+ 122,0	+ 123,6	+ 121,8
Endwert . . . .	+ 73,8	+ 75,5	+ 75,6	+ 75,5

<sup>1)</sup> Diese Annalen 364, 346, 349 (1909).

*Hydrocinchoninon.*

Auch das Keton aus dem Hydrocinchonin (Formel III), das Hydrocinchoninon<sup>1)</sup>, welches an Stelle des Vinyls im Cinchoninon ein Äthyl enthält, zeigt die Erscheinung der Mutarotation.

Tabelle 14. (Naumann.)

Optisches Drehungsvermögen von Hydrocinchoninon in  
99 prozentigem Alkohol.

Konzentration 2,296 bei 20°.

Zeit	Temperatur	$\alpha_D$
10 Minuten	19°	+ 0,92°
20 „	19	1,16
30 „	19	2,10
1 Stunde	19,5	3,24
4 Stunden	20	3,52
5 „	20	3,51
24 „	19	3,50
3 Tage	19	3,52

$$[\alpha]_D^{20} = + 76,4$$

Um die vorliegende Arbeit nicht zu überlasten, ist eine ganze Reihe von Parallelversuchen nicht erwähnt und über die Mutarotationserscheinungen des Chinonmonochlorhydrates und der Jodmethylate des Cinchoninons und des Chinonons überhaupt nichts mitgeteilt worden. Das betreffende Material findet man in den einzelnen Dissertationen.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Annalen 364, 349 (1909).

<sup>2)</sup> Siehe Fußnote S. 99.

# V. Optische Untersuchung von Oximidovinylchinuklidin-Präparaten verschiedener Herkunft.

Bearbeitet von *Russell*.

Das  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -vinylchinuklidin (Formel IV) erhält man bei der Spaltung des Cinchoninons oder des Chininons mit Amylnitrit.<sup>1)</sup> Dieses Amidoxim würde nochmals ausgehend von den vier Alkaloiden Cinchonin und Cinchonidin wie Chinin und Chinidin dargestellt.

Die Darstellung geschah unter Anlehnung an frühere Angaben. Die etwas vereinfachten Versuchsbedingungen möge ein Beispiel illustrieren.

Eine Auflösung von 11,7 g Cinchoninon in 36 ccm einer Natriumäthylatlösung, enthaltend 0,92 g Natrium, wird bei Zimmertemperatur mit 4,8 g Amylnitrit versetzt. Sofort tritt starke Wärmeentwicklung auf. Die Reaktionsflüssigkeit bleibt sich selbst überlassen. Nach 12 Stunden wird eine Auflösung von 5 g Ätzkali in 50 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch zur Entfernung von Äthyl- und Amylalkohol wiederholt mit Äther extrahiert. Aus der alkalischen Lösung setzt man durch Einleiten von Kohlensäure das Oxim in Freiheit und sammelt es durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther. Die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt 5—6 g Oxim.

Zur Ergänzung früherer Angaben sei hinzugefügt, daß die Verbindung auch aus Wasser umkrystallisiert werden kann, wobei sie sich in prächtigen glänzenden Nadelchen abscheidet.

Zum Vergleich der aus den vier Pflanzenbasen gewonnenen Oximpräparate diene neben dem Schmelzpunkt das spezifische Drehungsvermögen. Es sei bemerkt, daß die sorgfältig gereinigten Präparate einen etwas höheren Schmelzpunkt, als früher beobachtet, besitzen, nämlich 148—149° statt 146—147°.

<sup>1)</sup> Rabe, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 68 (1908). Diese Annalen **365**, 353 (1909).

Tabelle 15.

Optisches Drehungsvermögen in 99 prozentigem Alkohol.  
Konzentration 2,005 bei 20°.

	Oximidovinylehinuklidin aus			
	Cinchonin	Cinchonidin	Chinin	Chinidin
Schmelzp.	148—149°	148—149°	148—149°	148—149°
$\alpha_D$ bei 16°	+ 4,51°	+ 4,57°	+ 4,53°	+ 4,55°
$[\alpha]_D^{16}$	+ 112,5	+ 113,9	+ 112,95	+ 113,5

Demnach sind die Präparate vollkommen identisch.



# Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe*.

[Dritte Abhandlung.]

## Die Menthylester der Terephthal- und $\beta$ -Naphthoesäure und einiger ihrer Reduktionsprodukte.

[Aus dem Universitätslaboratorium Basel.]

(Eingelaufen am 1. April 1910.)

Schon in der ersten Abhandlung über Konstitution und Drehungsvermögen sind die Menthylester der *Benzoesäure* und der  $\alpha$ -*Naphthoesäure* sowie ihrer Reduktionsprodukte beschrieben worden.<sup>1)</sup> Etwa gleichzeitig hat Herr F. Münter<sup>2)</sup> die Menthylester einiger hydrierten Terephthalsäuren und der Hydro- $\beta$ -naphthoesäuren bearbeitet, doch wollte ich mit der Veröffentlichung dieser Untersuchung noch warten, bis die Menthylester der von v. Baeyer und Rupe<sup>3)</sup> zuerst dargestellten *Muconsäure* und ihrer Reduktionsprodukte in unserem Laboratorium bearbeitet worden wären.

Unterdessen hat Hilditch<sup>4)</sup> diese Ester beschrieben, so daß es jetzt möglich ist, sie mit den Terephthal- und Naphthoesäureestern zu vergleichen.

<sup>1)</sup> Rupe, diese *Annalen* **327**, 157 (1903).

<sup>2)</sup> F. Münter, Über den Einfluß der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen einiger optisch aktiver hydrocyclischer und Benzolderivate. Dissert. Basel 1904.

<sup>3)</sup> v. Baeyer, diese *Annalen* **256**, 13 (1889).

<sup>4)</sup> Hilditch, *Journ. chem. Soc.* **95**, 1570 (1909).

**Menthylester**  
**der Terephthalsäure und einiger ihrer Reduktionsprodukte.**

Bearbeitet von *F. Münter.*

Es gelang leider nicht, alle Hydroterephthalsäuren in die Menthylester zu verwandeln. Einige erwiesen sich als so labil, daß statt des zu erwartenden Esters jener der stabilsten Form erhalten wurde. ( $\Delta^{2,5}$ - und  $\Delta^{1,5}$ -Dihydrosäure lieferten beide den Ester der  $\Delta^{1,4}$ -Säure.) Die Ester wurden wie gewöhnlich durch Einwirkung der Chloride auf Menthol bei Gegenwart von Pyridin dargestellt. Entweder wurde das gut getrocknete Natriumsalz der Säure in trockenem Benzol suspendiert mit der nötigen Menge Phosphoroxychlorid zuerst in der Kälte, dann unter Erwärmen am Rückflußkühler behandelt, oder aber die Säure wurde, wo das erste Verfahren sich nicht eignete, kurze Zeit mit Phosphortrichlorid zum schwachen Sieden erhitzt. Zur Gewinnung des Esters wurde dann die Benzollösung des Chlorides, oder, wie im zweiten Falle, das unverdünnte Chlorid, portionenweise zu einer Lösung von Menthol und Pyridin in Benzol gefügt, worauf dann noch einige Stunden zum Kochen erhitzt wurde. Man versetzte mit Wasser und trieb unangegriffenes Menthol, Pyridin und Benzol mit Wasserdampf über. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung durchgeschüttelt, um unveränderte Säure zu entfernen; die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Substanz wurde aus geeigneten Lösungsmitteln umkrystallisiert.

Die Polarisationen wurden im 1 dm-Rohr bei genau  $20^\circ$  ausgeführt, und zwar wurden Chloroformlösungen benutzt, die möglichst genau 10 prozentig hergestellt wurden.

*Dimenthylester der Terephthalsäure.*

Das Chlorid wurde mittelst Phosphoroxychlorid erhalten. Der Ester läßt sich aus Äthylalkohol umkrystalli-

sieren, weiße Nadeln vom Schmelzp.  $75^{\circ}$ . Leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

0,1554 g gaben 0,4338  $\text{CO}_2$  und 0,1650  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_4$	Gef.
C	76,02	76,13
H	9,50	9,65

Polarisation:  $p = 9,96$ ,  $d_4^{20} = 1,414$ ,  $\alpha_D^{20} = -14,45^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -102,64^{\circ}.$ <sup>1)</sup>

#### *Dimenthylester der $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure.*

Das Chlorid der Säure wurde mit Phosphoroxychlorid dargestellt. Der Ester bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmelzp.  $68^{\circ}$ .

0,1496 g gaben 0,4154  $\text{CO}_2$  und 0,1374  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0955 g „ 0,2652  $\text{CO}_2$  „ 0,0872  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4$	Gef.
C	75,68	75,73, 75,75
H	9,91	10,24, 10,14

Polarisation:  $p = 9,99$ ,  $d_4^{20} = 1,415$ ,  $\alpha_D^{20} = -14,74^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -104,55^{\circ}.$ <sup>2)</sup>

#### *Dimenthylester der $\Delta^1$ -Tetrahydroterephthalsäure.*

Das Säurechlorid mußte vermittelst Phosphortrichlorid dargestellt werden. Der Ester wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei  $125^{\circ}$  schmelzen.

0,2030 g gaben 0,5592  $\text{CO}_2$  und 0,1832  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1645 g „ 0,4542  $\text{CO}_2$  „ 0,1561  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4$	Gef.
C	75,34	75,13, 75,30
H	10,31	10,03, 10,54

Polarisation:  $p = 9,77$ ,  $d_4^{20} = 1,424$ ,  $\alpha_D^{20} = -9,66^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -69,42^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Der Dimenthylester der *o*-Phthalsäure, der von Arth (Ann. chim. [6] 7, 487 [1886]) dargestellt wurde, dreht in Benzollösung bei  $p = 2,00$ :  $[\alpha]_D^{20} = -94,72^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Diese Drehung wird nur noch übertroffen durch die des Phthalsäuremonomenthylesters von  $-105,55^{\circ}$  (Arth, a. a. O. 488). Dies dürfte von allen bisher untersuchten Mentholestern der am stärksten drehende sein. Noch viel größer ist allerdings die Drehung des Menthylesters der  $\alpha$ -Benzylximtsäure, worüber demnächst berichtet werden soll.

*Dimenthylester der  $\Delta^2$ -trans-Tetrahydroterephthalsäure.*

Säurechlorid aus dem Natriumsalze mit Phosphoroxychlorid. Der Ester krystallisiert aus Alkohol, in dem er schwerer als die oben beschriebenen löslich ist, in weißen Nadelchen vom Schmelzp.  $64^{\circ}$ .

0,1074 g gaben 0,2900  $\text{CO}_2$  und 0,0996  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4$	Gef.
C	75,34	75,54
H	10,31	10,46

Polarisation:  $p = 10,03$ ,  $d_4^{20} = 1,411$ ,  $\alpha_D^{20} = -10,76^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -76,09^{\circ}$ .

*Dimenthylester der trans-Hexahydroterephthalsäure.*

Das Säurechlorid wurde mit Phosphortrichlorid dargestellt. Der rohe Ester enthielt etwas Phosphorsäure- oder Phosphorigsäurementhylester, doch konnte er davon durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigester, worin die Phosphorsäureverbindung leicht löslich war, vollständig befreit werden. Feine weiße Nadeln, Schmelzp.  $132$ — $133^{\circ}$ . Ziemlich schwer in Essigester und in Äthylalkohol löslich.

0,1087 g gaben 0,2988  $\text{CO}_2$  und 0,1070  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_4$	Gef.
C	75,00	74,97
H	10,72	11,00

Polarisation:  $p = 10,16$ ,  $d_4^{20} = 1,406$ ,  $\alpha_D^{20} = -10,67^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -74,72^{\circ}$ .

**Menthylester**

**der  $\beta$ -Naphthoesäure und einiger ihrer Reduktionsprodukte.**

Bearbeitet von *F. Münter*.

Die zur Gewinnung der Ester dieser Reihe nötigen Säurechloride konnten alle durch Behandeln der Natriumsalze mit Phosphoroxychlorid dargestellt werden. Mit Ausnahme des krystallinischen  $\beta$ -Naphthoesäureesters selbst sind die Verbindungen alle dickflüssige, hochsiedende Öle, welche sich nur unter vermindertem Druck destillieren lassen.

Die Polarisationen wurden in Benzollösung ausgeführt.

*Dimenthylester der  $\beta$ -Naphthoesäure.*

Der Ester krystallisiert aus Alkohol in schönen, langen, farblosen Prismen, die den Schmelzp.  $75-76^\circ$  besitzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, sind sie leicht löslich.

0,2150 g gaben 0,6394  $\text{CO}_2$  und 0,1710  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2$	Gef.
C	81,09	81,11
H	8,56	8,83

Polarisation:  $p = 9,97$ ,  $d_4^{20} = 0,894$ ,  $\alpha_D^{20} = -8,13^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -91,30^\circ$ .

*Dimenthylester der  $\Delta^2$ -Dihydro- $\beta$ -naphthoesäure.*

Der Ester ist ein farbloses, dickes Öl, er siedet unter 10,5 mm Druck bei  $218^\circ$ .

0,2600 g gaben 0,7687  $\text{CO}_2$  und 0,2124  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Gef.
C	80,77	80,63
H	8,98	9,08

Polarisation:  $p = 9,98$ ,  $d_4^{20} = 0,892$ ,  $\alpha_D^{20} = -3,68^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -41,40^\circ$ .

*Dimenthylester der  $\Delta^3$ -Dihydro- $\beta$ -naphthoesäure.*

Der Ester dieser Säure ließ sich leider nicht ohne Zersetzung destillieren, es wurde Menthen abgespalten und Säure zurückgebildet.

Es wurde deshalb zur Polarisation und Analyse ein möglichst sorgfältig dargestelltes, von Chlor und Phosphorsäure vollständig freies Präparat gewählt, von den letzten Spuren Äther und Feuchtigkeit wurde es durch Erwärmen auf  $100^\circ$  im Vakuum befreit. Wie die Analyse zeigt, war der Körper, auch ohne destilliert zu sein, rein.

0,2468 g gaben 0,7286  $\text{CO}_2$  und 0,1976  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Gef.
C	80,71	80,51
H	9,03	8,95

Polarisation:  $p = 9,96$ ,  $d_4^{20} = 0,893$ ,  $\alpha_D^{20} = -4,73^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -53,14^\circ$ .

*Dimenthylester der Tetrahydro- $\beta$ -naphthoesäure.*

Der Ester bildet ein wasserklares, farbloses, dickes Öl. Er siedet unter 11 mm Druck bei  $218^\circ$ .

*Menthylester der Terephthalsäure,  $\beta$ -Naphthoesäure, Muconsäure,<sup>1)</sup> Benzoessäure und  $\alpha$ -Naphthoesäure und ihrer Reduktionsprodukte.*

Terephthal-säure - 102,64°	$\Delta^{1,4}$ -Dihydro- terephthalsäure - 104,55°	$\beta$ -Naphthoesäure - 91,30°	Muconsäure - 93,40°	Benzoessäure - 83,53°	$\alpha$ -Naphthoe- säure - 79,08°
$\Delta^1$ -Tetrahydro- terephthalsäure - 69,24°	$\Delta^1$ -Dihydro- $\beta$ -naphthoesäure - 41,40°	$\Delta^1, \beta$ -Dihydro- muconsäure - 88,80°	$\Delta^1$ -Tetra- hydro- benzoessäure - 74,64°	$\Delta^1$ -Dihydro- $\alpha$ -naphthoe- säure - 69,12°	
$\Delta^1$ -Tetrahydro- terephthalsäure - 76,09°	$\Delta^1$ -Dihydro- $\beta$ -naphthoesäure - 53,14°	$\Delta^1, \gamma$ -Dihydro- muconsäure - 81,52°	$\Delta^1$ -Tetra- hydro- benzoessäure - 59,44°	$\Delta^1$ -Dihydro- $\alpha$ -naphthoe- säure ? <sup>2)</sup>	
trans- Hexahydro- terephthalsäure - 74,72°	Tetrahydro- $\beta$ -naphthoesäure - 53,04°	Adipinsäure (Tetrahydro- muconsäure) - 83,80°	Hexahydro- benzoessäure - 59,11°	Tetrahydro- $\alpha$ -naphthoe- säure - 47,57°	

<sup>1)</sup> Muconsäurementhylester nach Hilditch.

<sup>2)</sup> Der Menthylester der inaktiven  $\Delta^1$ -Dihydro- $\alpha$ -naphthoesäure ist noch nicht bekannt, denn der von Rupe und Silberberg (diese Annalen 327, 198 (1903) dargestellte Ester war stark rechtsdrehend, vermutlich hat das Menthol die racemische Säure gespalten. Dieser Fall wird jetzt näher untersucht.

0,2004 g gaben 0,7790 CO<sub>2</sub> und 0,2334 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>

Gef.

C 80,27

80,07

H 9,65

9,62

Polarisation:  $p = 9,89$ ,  $d_4^{20} = 0,891$ ,  $\alpha_D^{20} = -4,68^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -53,04^\circ$ .

### Theoretische Ergebnisse.

1. Die *unhydrierten Benzolderivate* drehen immer weit-  
aus am stärksten, ihnen schließt sich die *Muconsäure* an,  
die in der Adipinsäurereihe den am meisten ungesättigten  
Typus vorstellt. Bemerkenswert ist noch, daß die  $\Delta^{1,4}$ -*Di-*  
*hydroterephthalsäure* sogar etwas stärker dreht, als die  
*Terephthalsäure* selbst. Die starke Rotation des *Terephthal-*  
*säureesters* wird eben lediglich durch die beiden an den  
Carboxylgruppen befindlichen Doppelbindungen bedingt,  
genau so wie auch die Drehung der  $\Delta^{1,4}$ -*Dihydrosäure*,  
die dritte, in der  $\Delta^2$ -Stellung vorhandene doppelte Bin-  
dung ist, wie noch unten gezeigt wird, ohne wesentlichen  
Einfluß.

2. Die Säuren mit einer doppelten Bindung in der  
Stellung  $\Delta^2(\beta, \gamma)$  zu den Carboxylen drehen gewöhnlich  
nur ganz wenig stärker, ja häufig fast gleich stark oder  
sogar, wie bei der  $\beta, \gamma$ -*Dihydromuconsäure*, etwas schwächer,  
als die vollkommen hydrierten, gesättigten Säuren. Dies  
gilt sowohl für cyclische als für aliphatische Säuren.  
Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Drehungen  
bestätigen vollständig diese schon früher von mir ge-  
fundene Gesetzmäßigkeit.<sup>1)</sup> Man kann diese in den Satz  
zusammenfassen: Eine doppelte Bindung in der  $\beta, \gamma$ -Stel-  
lung zur Carboxylgruppe ist ohne Einfluß auf das Drehungs-  
vermögen einer mit einem optisch aktiven Radikal ver-  
bundenen Säure.<sup>2)</sup>

3. In der Reihe der *Muconsäure*, der *Benzoessäure* und  
der  $\alpha$ -*Naphthoesäure* verhalten sich die Säuren mit einer  
Doppelbindung in der  $\alpha, \beta$ -Stellung analog, d. h. die  $\alpha, \beta$ -*Di-*

<sup>1)</sup> Rupe, diese Annalen 327, 165, 166 (1903); 369, 366 (1909).

<sup>2)</sup> Die von Hilditch untersuchten Menthylester der *Piperin-*  
*säure* und ihrer Reduktionsprodukte ergänzen und bestätigen  
diesen Satz.

*hydromuconsäure*, die  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoesäure (und wahrscheinlich auch die *Dihydro- $\alpha$ -naphthoesäure*<sup>1)</sup> zeigen eine stärkere Drehung als die entsprechenden Säuren mit der Doppelbindung in der  $\beta, \gamma$  ( $\Delta^2$ )-Stellung. Genau so verhalten sich ja auch ganz allgemein die ungesättigten Fettsäuren. Umgekehrt ist die Rotation bei der  $\Delta^2$  ( $\beta, \gamma$ )-Tetrahydroterephthalsäure und der  $\Delta^3$  ( $\beta, \gamma$ )-Dihydro- $\beta$ -naphthoesäure größer als bei den entsprechenden  $\alpha, \beta$ -Säuren. Beide Säuren haben das gemein, daß sie in der p-Stellung zu demjenigen Carboxyl, an dem sich die ungesättigte Bindung befindet, einen stark negativen Rest haben, bei der Terephthalsäure ist es eine Carboxylgruppe, bei der  $\beta$ -Naphthoesäure ein Phenylrest. Es ist zweifellos, dass das anscheinend anormale Verhalten dieser beiden ungesättigten Säuren auf die gemeinsame Wirkung zurückzuführen ist, welche die zwei negativen Reste auf das asymmetrische Kohlenstoffatom ausüben.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Wegen des noch unbekannten Menthylesters der inaktiven  $\Delta^2$ -Dihydro- $\alpha$ -naphthoesäure siehe oben (Fußnote).

<sup>2)</sup> Hilditch (Journ. chem. Soc. 95, 1578 [1909]) weist darauf hin, daß der *Adipinsäurementhylester* eine abnorm starke optische Drehung besitzt ( $[\alpha]_D - 83,80^\circ$  statt ungefähr  $- 76^\circ$ . H. sucht die Ursache dieser Anomalie in einer sterischen Konjugation der beiden  $\delta$ -ständigen Carboxylgruppen (über die Wirkung  $\delta$ -ständiger Gruppen vgl. Rupe, diese Annalen 327, 166 [1903]). Wegen der Kohlenstoffdoppelbindung in der  $\alpha, \beta$ -Dihydromuconsäure hat die Kette in dieser Säure offenbar eine solche Verschiebung erlitten, daß der Einfluß des zweiten Carboxyls sich hier nicht bemerkbar macht, denn diese Säure dreht (normal) stärker als die  $\Delta, \beta, \gamma$ -Säure. Die starke Drehung der *Adipinsäure* und der geringe Unterschied in der Rotation zwischen *Mucon-* und *Adipinsäure* (er beträgt nur  $9,6^\circ$ , während er zwischen *Benzoe-* und *Hexahydrobenzoesäure*  $24,4^\circ$  und zwischen *Terephthal-* und *Hexahydroterephthalsäure*  $27,9^\circ$  ausmacht) ist in der Tat bemerkenswert. Denn zwischen *Sorbinsäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$  und *Capronsäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  beträgt der Drehungsunterschied  $23,6^\circ$ , hier fehlt eben die zweite Carboxylgruppe.

(Geschlossen den 25. April 1910.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



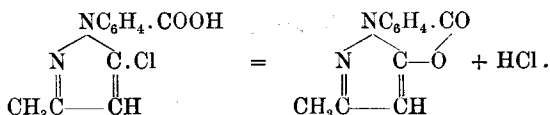
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität  
Rostock.

I. Über die Anhydride der 1-Phenyl-5- und  
-3-pyrazolon-o-carbonsäuren;

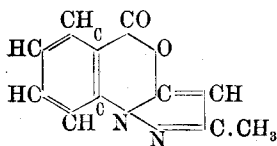
von A. Michaelis.

(Eingelaufen am 4. April 1910.)

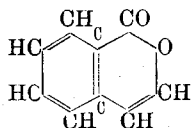
Von A. Michaelis und C. Eisenschmidt<sup>1)</sup> wurde vor einiger Zeit nachgewiesen, daß sich beim Erhitzen der 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazolon-o-carbonsäure leicht Salzsäure abspaltet, indem das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe des Carboxyls an das 5-Kohlenstoffatom, an dem das Chlor gebunden war, tritt und so ein Sechsring geschlossen wird:



Die so erhaltene Verbindung, die als Anhydrid der 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-o-carbonsäure bezeichnet wurde, enthält dieser Formel nach drei Ringe und kann danach *Methyloxobenzometoxazinpyrazol* benannt werden:



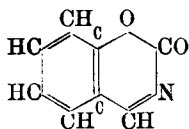
Durch die beiden Sechsringe steht die Verbindung dem Isocumarin



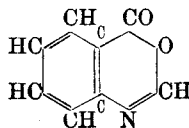
sehr nahe und leitet sich von diesem ab, indem zu dem Pyronring noch ein Pyrazolring hinzutritt, wodurch in

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2228 (1904).

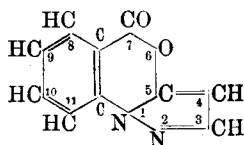
ersteren ein Stickstoffatom eintritt. Mit dem Namen Cumarazon wurde von Fr. Cebrian<sup>1)</sup> die Verbindung



bezeichnet. Die isomere Verbindung



würde danach Isocumarazon benannt werden müssen. Dementsprechend habe ich für das Anhydrid der 1-Phenyl-5-pyrazolon-o-carbonsäure statt des langen und schwerfälligen Namens Oxobenzometoxazinpyrazol den kürzeren *Pyrazoisocumarazon* gewählt.<sup>2)</sup> Zur Bezeichnung der Substituenten schlage ich vor, die einzelnen Atome vom Pyrazolring aus in folgender Weise zu zählen.



Das oben angeführte *Anhydrid der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-o-carbonsäure* würde danach als *3-Methylpyrazoisocumarazon* zu bezeichnen sein.<sup>3)</sup>

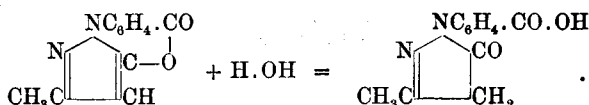
Diese, wie oben angegeben zuerst von Michaelis und Eisenschmidt dargestellte Verbindung existiert nach unseren jetzigen Untersuchungen in drei verschiedenen Modifikationen. Durch Destillation der 1-Phenyl-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1595 (1898).

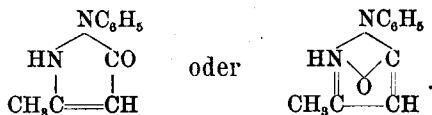
<sup>2)</sup> Herrn Prof. Dr. Jacobson in Berlin, der mich bei der Überlegung, wie diese Verbindungsreihe am besten bezeichnet würde, aufs wirksamste unterstützt hat, sage ich dafür besten Dank.

<sup>3)</sup> In diesem Schema ist das Kohlenstoffatom 5 im Pyrazolring, an das kein Substituent treten kann, deshalb bezeichnet, um Aufspaltungen, die hier leicht eintreten, bezeichnen zu können.

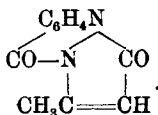
3-methyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure erhält man die niedrigst schmelzende (bei 112°) oder  $\gamma$ -Modifikation. Erhitzt man diese mit Chlorzink oder kocht man sie längere Zeit mit Wasser, so entsteht die bei 165° schmelzende  $\alpha$ -Modifikation, und bringt man sie mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure zusammen oder kocht sie längere Zeit mit Alkohol, so geht sie in die bei 132° schmelzende  $\beta$ -Modifikation über. Durch Destillation unter Atmosphärendruck erhält man sowohl aus der  $\alpha$ -, wie aus der  $\beta$ -Modifikation die  $\gamma$ -Verbindung, während diese Modifikationen unter vermindertem Druck unverändert bleiben. Alle drei Modifikationen geben beim Lösen in Alkali und Versetzen der Lösung mit Salzsäure dieselbe bei 195° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-o-carbonsäure,



Worin die Verschiedenheit der drei Modifikationen begründet ist, steht noch nicht fest, jedenfalls liegt aber nicht nur eine physikalische Isomerie vor, da alle drei Modifikationen, wie wir gleich sehen werden, mit Brom verschiedene Monobromverbindungen liefern. Zur Erklärung derselben liegt es zunächst nahe, an die Tatsache zu denken, daß die Pyrazolone in verschiedenen Formen reagieren können, neben der Hydroxylform z. B. auch in der Iminform:



Bei den entsprechenden o-Carbonsäuren könnte dann Ringschluß erfolgen, z. B.



und diese Körper die verschiedenen Modifikationen darstellen.

Die Eigenschaften dieser Modifikationen sprechen freilich nicht sehr für diese Erklärung, nach der sie zwei Fünfringe enthalten würden, denn das Anhydrid der 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure, das unten beschrieben werden wird und das in der Tat zwei Fünfringe enthält, ist ein sehrhochschmelzender, nicht flüchtiger und in Lösung stark fluoreszierender Körper, hat also ganz andere Eigenschaften. Hervorzuheben ist noch, daß alle drei Modifikationen das einfache Molekulargewicht besitzen, also Verbindungen, wie sie das ähnlich konstituierte Isocumarin in dem Anhydrooxyvinylbenzoesäureanhydrid  $O(CH:CHC_6H_4CO)_2O$  bildet (Schmelzp.  $234^\circ$ ), nicht vorliegen können.

Durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung der drei Modifikationen entstehen, wie schon oben angeführt, immer 4-Monobromderivate, die verschiedene Schmelzpunkte haben:

$\alpha$ -Verbindung,	Schmelzp.	$187^\circ$ ,
$\beta$ -	„	„ $151^\circ$ ,
$\gamma$ -	„	„ $135^\circ$ .

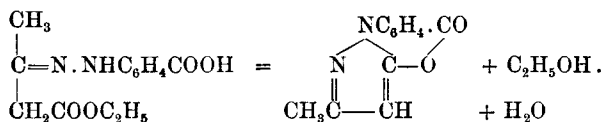
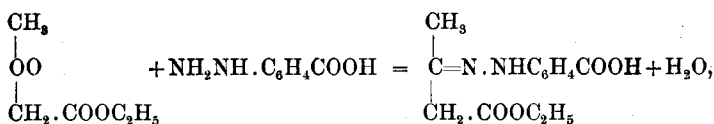
Die Bromverbindung der  $\gamma$ -Modifikation geht bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in die der  $\beta$ -Modifikation über. Durch Verseifung mit Alkali erhält man auch bei den Bromderivaten immer dieselbe bei  $202^\circ$  schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-pyrazolon-o-carbonsäure.

Durch Einwirkung von Jod auf die 3-Methylpyrazoisocumarazone in Eisessiglösung entstand bei der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modifikation dieselbe 4-Monojodverbindung vom Schmelzpunkt  $182^\circ$ , während die  $\alpha$ -Modifikation nicht angegriffen wurde. Bei gleichzeitigem Zusatz von Jodsäure bildete sich jedoch auch hier eine 4-Monojodverbindung, die bei  $198^\circ$  schmolz.

Erhitzt man die drei Modifikationen mit über-

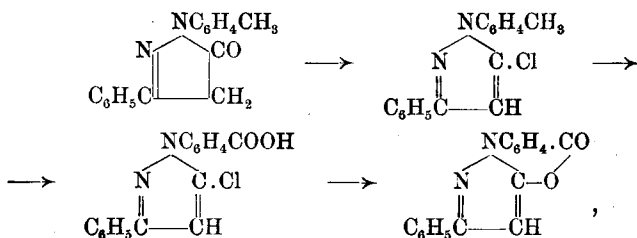
schüssiger Salzsäure, so erhält man in jedem Falle dasselbe salzsaure Salz  $C_{11}H_8N_2O_2, HCl + H_2O$ .

Außer nach der oben angegebenen Methode läßt sich das 3-Methylpyrazoisocumarazon auch durch Kondensation von Acetessigester mit Hydrazinbenzoesäure darstellen. Je nach den Versuchsbedingungen bildet sich dabei die  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Modifikation. Zuerst entsteht bei der Kondensation immer das bei  $125^\circ$  schmelzende *Carboxylphenylhydrazon des Acetessigesters*, das bei der Destillation im luftverdünnten Raume oder beim Erhitzen mit Eisessig in das *Methylpyrazoisocumarazon* übergeht:

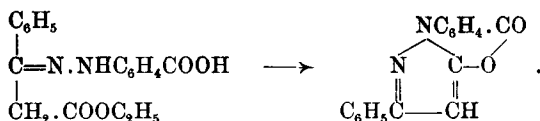


Man erhält so in beiden Fällen die bei  $132^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Modifikation, die durch Destillation bei gewöhnlichem Druck in die  $\gamma$ -Modifikation übergeht.<sup>1)</sup>

In ganz ähnlicher Weise wie das 3-Methylpyrazoisocumarazon läßt sich auch die entsprechende 3-Phenylverbindung erhalten: entweder durch Erhitzen der 1,3-Diphenyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure, die von dem 1-o-Tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon aus über das entsprechende 5-Chlorpyrazol dargestellt wurde, oder durch Kondensation von Benzoylessigester mit Hydrazinbenzoesäure:



<sup>1)</sup> Vgl. Note 2 S. 150 im experimentellen Teil.

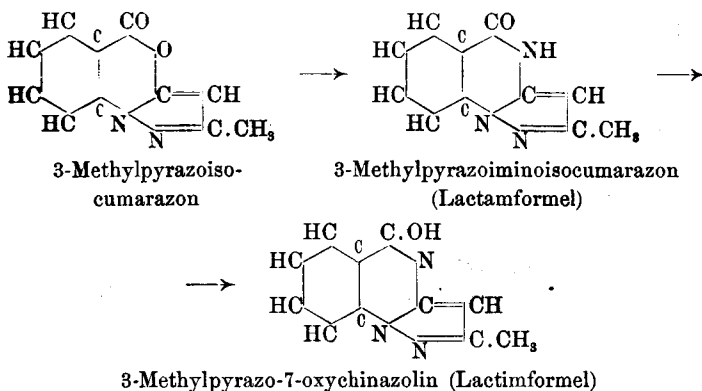


Es ist hier die zuletzt angegebene Methode zur Darstellung der Verbindung am geeignetsten. Das 3-Phenylpyrazoisocumarazon ist ein sehr beständiger Körper, der sich durch Einwirkung verschiedener Agenzien wohl etwas in seinem Schmelzpunkt verändert (von 198 bis 202°) aber doch nicht wie die 3-Methylverbindung in deutlich verschiedenen Modifikationen bis jetzt erhalten ließ. Dieses Cumarazon ist besonders eingehend untersucht.

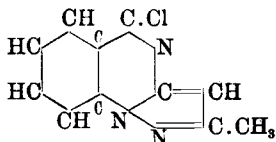
Das *Pyrazoisocumarazon* selbst haben wir ebenfalls dargestellt, es ist aber viel schwerer zu erhalten und deshalb weniger in seinen Derivaten studiert. Der Ausgangskörper, das o-Tolylpyrazolon, ist schwer zugänglich; es wurde, wie im experimentellen Teil näher angegeben, aus dem o-Tolylhydrazid des Äthoxymethylenmalonsäureesters dargestellt und dann über das Chlorpyrazol in die 1-Phenyl-5-chlor-o-carbonsäure übergeführt, die beim Erhitzen das *Pyrazoisocumarazon* lieferte. Dieser Körper ist sehr beständig; er bildet bei 116° schmelzende farblose Nadelchen und ist nur sehr schwer zu der entsprechenden Säure aufspaltbar, liefert daher auch keine isomeren Modifikationen.

Die *Pyrazoisocumarazone* bilden sehr leicht eine Reihe wohlcharakterisierte Derivate.

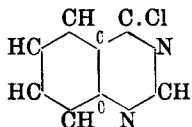
Erhitzt man das Isocumarin mit Ammoniak oder einem primären Amin, so wird bekanntlich das Brückensauerstoffatom durch NH bzw. NR ersetzt, indem Benzopyridin- oder Oxychinolinderivate entstehen; genau so verhalten sich die *Pyrazoisocumarazone*. Es bilden sich also durch Einwirkung von Ammoniak Iminoderivate oder, da in dem zweiten Sechsring zwei Stickstoffatome in m-Stellung stehen, *Oxychinazolinderivate*:



In der Tat reagieren die so erhaltenen Körper nach beiden Formeln; sie sind löslich in Alkali und werden in alkalischer Lösung durch Jodalkyl in Verbindungen übergeführt, die den Rest NR enthalten und identisch mit denen sind, die man durch Erhitzen der Pyrazocumarazone mit primären Aminen erhält, während durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid *Pyrazochlorchinazoline*



entstehen. Das Chloratom ist in diesen Verbindungen nur lose gebunden, ebenso wie in dem 4-Chlorchinazolin

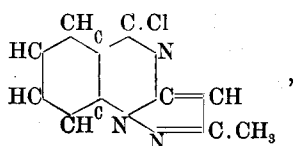


das von S. Gabriel und R. Stelzner<sup>1)</sup> durch Erhitzen des 4-Oxychinazolins (oder Dihydro-4-ketochinazolins) mit Phosphoroxychlorid erhalten wurde. Ganz entsprechend wie diese Verbindung durch konz. Salzsäure wieder in die Oxyverbindung zurückverwandelt wird, gehen auch

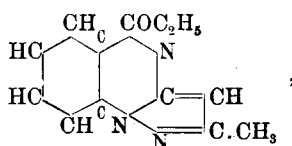
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1315 (1896). P. Griess und V. Niementowski, Journ. f. prakt. Chem. (2) 51, 564 (1895).

die Pyrazochlorchinazoline wieder durch Erhitzen mit Salzsäure in die Pyrazooxychinazoline über. Ebenso wirkt auch konz. Jodwasserstoffsäure, so daß eine Reduktion der Pyrazochlorchinazoline mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor nicht möglich ist.

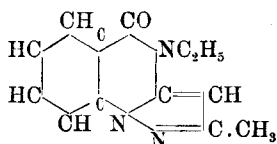
Auch durch Erhitzen der Pyrazochlorchinazoline mit Natriumalkoholat wird das Chloratom ersetzt, indem die entsprechenden Oxäthylverbindungen entstehen, die mit den Alkylimidoverbindungen (erhalten durch Erhitzen der Pyrazoisocumarazone mit primären Aminen) isomer sind:



3-Methylpyrazo-7-chlorchinazolin



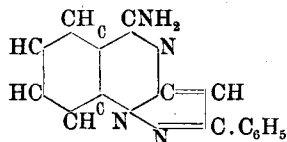
3-Methylpyrazo-7-oxäthylchinazolin



3-Methylpyrazo-6-äthylimidoisocumarazon

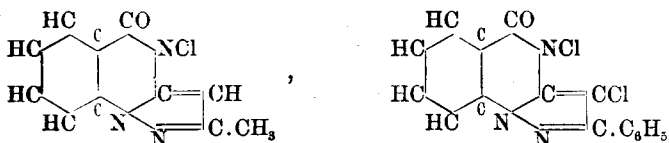
Die Pyrazo-7-oxäthylchinazoline gehen beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wieder in die Oxyverbindungen über.

Durch Erhitzen des 3-Phenylpyrazochlorchinazolins mit Ammoniak ließ sich auch die 4-Amidoverbindung

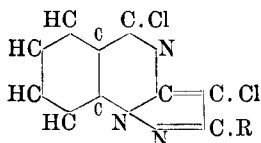


erhalten. Mit Chlorkalklösung reagieren die Pyrazooxychinazoline in der Iminform, indem bei der 3-Methylverbindung eine Monochlor-, bei der 3-Phenylverbindung eine Dichlorverbindung entsteht:

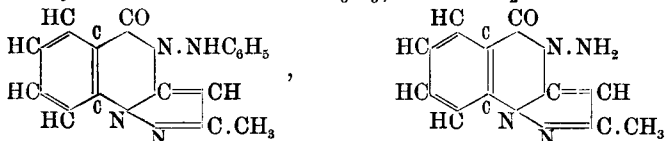




Mit Phosphorpentachlorid entsteht in beiden Fällen ein *Pyrazo-4,7-dichlorchinazolin*:

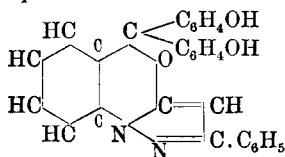


In ähnlicher Weise wie das Ammoniak und die primären Amine, wirken auch Hydrazine auf die Pyrazoisocumarazone ein, indem das Brückensauerstoffatom durch die Hydrazinreste  $=N.NHC_6H_5$ ,  $=N.NH_2$  ersetzt wird:

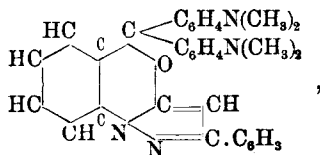


Letztere Verbindung bildet noch mit Aldehyden Kondensationsprodukte. Beide Körper sind gut kristallisierte Verbindungen und lösen sich nicht in Alkalien. Auch Semicarbazone und Oxime lassen sich, wenn auch schwieriger, erhalten.

Während sich die Pyrazoisocumarazone bei diesen Reaktionen ähnlich wie das Isocumarin verhalten, zeigen sie bei anderen Reaktionen Ähnlichkeit in ihrem Verhalten mit dem Phthalsäureanhydrid. So kondensiert sich das 3-Phenylpyrazoisocumarazon mit Phenol unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid zu einer Verbindung, die sich in Alkali mit roter Farbe löst und wahrscheinlich analog dem Phenolphthalein konstituiert ist:



Während dieser Körper nur in amorpher Form erhalten werden konnte, gelang es dagegen durch Kondensation des 3-Phenylpyrazoisocumarazons mit Dimethylanilin und Chloraluminium die entsprechende Dimethylanilinverbindung

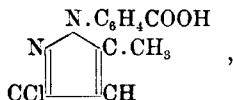


neben einem grünen Farbstoff in farblosen Krystallen zu erhalten.

Mit *Resorcin* kondensieren sich die Pyrazoisocumarazone unter Mitwirkung von Chlorzink, indem stark fluoreszierende stickstofffreie Körper entstehen, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

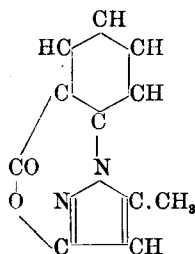
Die durch Einwirkung von Alkali auf die Pyrazoisocumarazone entstehenden Säuren, wie z. B. die Phenyl-3-methylpyrazolon-o-carbonsäure, verhalten sich in mancher Beziehung von den entsprechenden p- und m-Carbonsäuren (siehe die folgende Abhandlung) verschieden. Alle drei bilden gefärbte 4-Isonitroso- und 4-Azoverbindungen, die Benzaldehydverbindung der o-Säure ist dagegen farblos, während die der p- und m-Carbonsäure sehr intensiv rot gefärbt sind.

Nach diesen Resultaten mußte es von Interesse sein, festzustellen, wie sich eine 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol-carbonsäure,

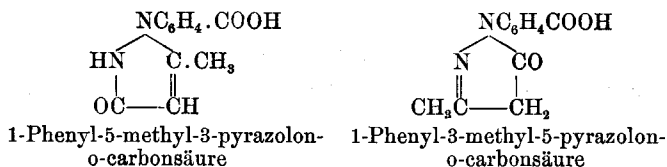


die sich ganz analog der 5-Verbindung durch Oxydation des 1-o-Tolyl-5-methyl-3-chlorpyrazols erhalten ließ, beim Erhitzen verhalten würde. Sie verlor in der Tat ebenso leicht Salzsäure wie die 5-Verbindung, indem ein Körper

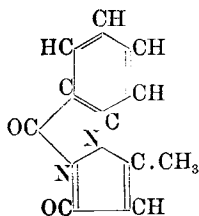
hinterblieb, der sich am besten durch Umkrystallisieren aus Eisessig reinigen ließ, dagegen nur unter großen Verlusten flüchtig war. Er hatte die Zusammensetzung  $C_{11}H_8N_2O_2$ , war also mit dem 3-Methylpyrazoisocumarazon gleich zusammengesetzt. In seinen Eigenschaften war er jedoch von diesen ganz verschieden, indem er bei  $265^\circ$  schmolz und in Alkohol, Äther usw. sehr schwer und nur in heißem Eisessig leicht löslich war. Die wäßrige essigsaurer Lösung zeigte sehr schöne blaugrüne Fluorescenz. Zuerst glaubten wir, daß dieser Verbindung die Formel



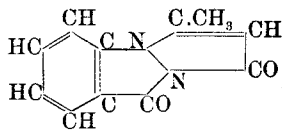
zukomme, dieselbe also einen siebengliedrigen Ring enthalte, aber die weiteren Untersuchungen, namentlich die der durch Verseifung entstehenden Carbonsäure führte zu einer ganz anderen Auffassung. Diese Säure von der empirischen Formel  $C_{11}H_{10}N_2O_3$  ergab sich als die der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-o-carbonsäure isomere 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure:



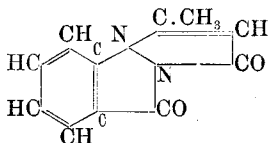
und ging beim Erhitzen unter Wasseraustritt in den ursprünglichen Körper vom Schmelzp.  $265^\circ$  über. Es lag danach nahe anzunehmen, daß bei dieser Anhydrierung das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit dem Wasserstoffatom der NH-Gruppe austräte, so daß ein Fünfring geschlossen würde:



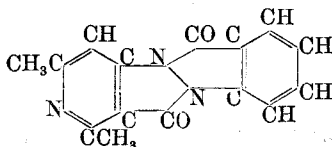
oder



oder

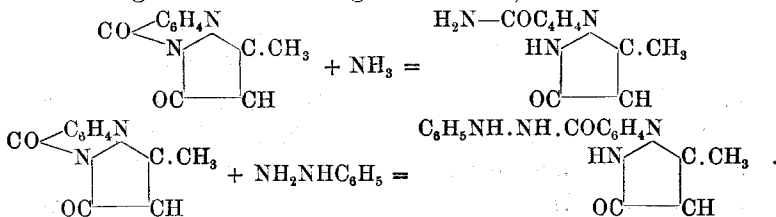


Diese Auffassung hat sich bei der weiteren Untersuchung durchaus bestätigt. Es sind also in dieser Verbindung, die wir als *Benzomethylbispyrazolon* bezeichnen, zwei Pyrazolonringe durch die beiden Stickstoffatome verbunden, ähnlich wie dies in dem *Lutidonobenzobispyrazolon*<sup>1)</sup>



der Fall ist, mit dem die Verbindung auch äußerlich Ähnlichkeit hat.

Durch Einwirkung von Ammoniak und von primären Aminen, z. B. Anilin, und von Hydrazinen entstehen additionelle Verbindungen, die in Alkali löslich sind und bei denen nicht 1 Sauerstoffatom ersetzt, sondern die Amine oder Hydrazine unter Sprengung des zweiten Fünfringes einfach hinzugetreten sind, z. B.



<sup>1)</sup> A. Michaelis und D. Reinighaus, diese Annalen **366**, 366 (1909).

Es entstehen hier also einfach die Amide oder Hydrazide der 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure.

Als directes Derivat des Benzo-5-methylbispyrazolons konnte nur die 4-Bromverbindung erhalten werden.

Da sich hiernach ergeben hatte, daß eine 1-Phenyl-methylchlorpyrazol-o-carbonsäure Salzsäure abspaltet, wenn das Chloratom in 3- oder 5-Stellung sich befindet, haben wir zuletzt noch festgestellt, wie sich eine solche Säure verhält, deren Halogen in 4-Stellung steht. Wir stellten hierzu über das 1-o-Tolyl-3-methyl-4-brompyrazol die 1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazol-o-carbonsäure her. Dieselbe spaltet beim Erhitzen keinen Bromwasserstoff ab, und auch das Silbersalz schied, ohne weitgehende Zerstörung der ganzen Verbindung, kein Bromsilber ab.

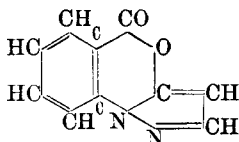
Die nachfolgenden Experimentaluntersuchungen, in denen die angeführten neuen Körper und ihre Umsetzungen eingehend beschrieben sind, habe ich im Laufe mehrerer Jahre in Gemeinschaft mit einer Reihe meiner Schüler ausgeführt. Sie wurden begonnen von Herrn Eisenschmidt<sup>1)</sup>, fortgesetzt von Herrn Krug und durch die sehr eingehenden und ergebnisreichen Arbeiten der Herrn Leo, Ziesel und Käding beendet.

## Experimenteller Teil.

### 1. Über das Pyrazoisocumarazon und dessen Derivate.

(Bearbeitet von Max Ziesel.)<sup>2)</sup>

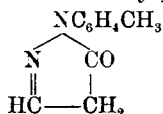
#### Pyrazoisocumarazon,



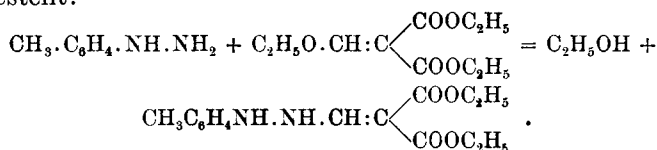
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2218 (1904); Inaug.-Diss. Rostock 1904.

<sup>2)</sup> Über das Pyrazoisocumarazon und Isomere des 3-Methylpyrazoisocumarazons Inaug.-Diss. Rostock 1909.

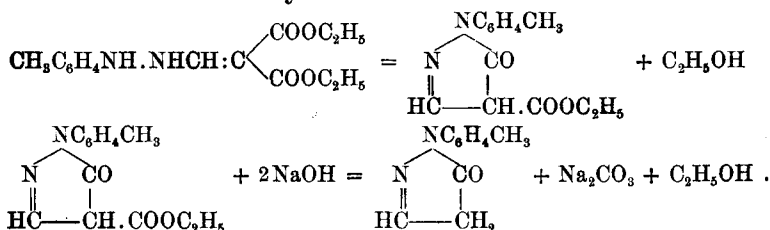
Zur Darstellung dieser Verbindung mußte zunächst das noch nicht bekannte 1-o-Tolylpyrazolon



dargestellt werden. Es wurde zu diesem Zwecke, entsprechend den Angaben von Claisen und Haase<sup>1)</sup> zur Gewinnung der entsprechenden Phenylverbindung das o-Tolylhydrazid des Äthoxymethylenmalonsäureesters durch Einwirkung von o-Tolylhydrazin auf diesen Ester dargestellt:



Dieses konnte sich nun entsprechend der Phenylverbindung beim Erhitzen unter Austritt von Alkohol in den Äthylester der 4-Carbonsäure des Tolyipyrazolons umlagern, aus dem dann durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das Pyrazolon selbst zu erhalten war. Es ergab sich aber, daß beim Erhitzen des Tolyhydrazides eine viel weitergehende Zersetzung erfolgte und die Gewinnung des Pyrazolons so nicht möglich war. Es ließ sich aber viel einfacher durch Behandeln des Tolyhydrazides mit Natronlauge erhalten; hierdurch trat nicht allein Umlagerung zu dem Carbonsäureester ein, sondern es wurde auch zugleich Kohlensäure abgespalten, so daß direkt das Pyrazolon entstand:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 35 (1895).

Zur Darstellung des *o*-Tolylhydrazides des Äthoxymethylenmalonsäureesters wurden molekulare Mengen von *o*-Tolylhydrazin und dem Ester, in Äther gelöst, allmählich miteinander gemischt, wobei sich die eintretende Reaktion durch Erwärmung bis zu 30° bemerklich machte. Nach 12 stündigem Stehen hatte sich das Hydrazid in derben, schwefelgelb gefärbten, säulenförmigen Krystallen abgeschieden, die, aus Äther oder Alkohol umkrystallisiert, vollkommen farblos wurden. Aus Äther wurden rhombische Tafeln, aus Alkohol Prismen erhalten, Die Verbindung schmilzt bei 110°.

0,3132 g gaben 25,5 ccm Stickgas bei 11° und 763 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	9,59	9,74

Dieses Hydrazid wird nun dem oben angegebenen entsprechend zur Gewinnung des *o*-Tolylpyrazolons mit Natronlauge erhitzt. Die Ausbeute an dem Pyrazolon ist dabei wesentlich von der Konzentration der Lauge und der Art des Erhitzens abhängig. Vielfache Versuche<sup>1)</sup> ergaben, daß die beste Ausbeute (80 Proz.) erhalten wird, wenn 25 g des Hydrazides mit 50 g Natronhydrat, gelöst in 350 ccm Wasser, 12 Stunden über freier Flamme zum Sieden erhitzt werden. Die erkaltete alkalische Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei sich unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure das Pyrazolon in gelb gefärbten Krystallen ausscheidet, die aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden und dann farblos sind.

0,2362 g gaben 0,5980 CO<sub>2</sub> und 0,1275 H<sub>2</sub>O.

0,2222 g „ 30,8 ccm Stickgas bei 11° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	68,96	69,05
H	5,75	6,05
N	16,04	16,16

<sup>1)</sup> Diese sind in der Dissertation des Herrn Ziesel in einer Tabelle zusammengestellt.

Das *o-Tolylpyrazolon* bildet farblose, lange Säulen (aus Alkohol) oder Tafeln (aus Äther), schmilzt bei  $177^{\circ}$  und löst sich leicht in wäßrigen Alkalien.

Zur Überführung desselben in das entsprechende *o-Tolyl-5-chlorpyrazol* werden je 18 g desselben mit 50 g Phosphoroxychlorid 12 Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt, der Rohrinhalt nach dem Erkalten in Wasser gegossen, die Flüssigkeit mit Soda übersättigt und das Chlorpyrazol mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurden so 18 g desselben erhalten, die nach dem Trocknen zur völligen Reinigung im luftverdünnten Raume destilliert wurden.

0,4136 g gaben 0,3056 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	18,44	18,28

Das *o-Tolylchlorpyrazol*  $C_{10}H_9N_2Cl$  bildet eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Zur Überführung desselben in die *Phenylchlorpyrazol-o-carbonsäure* wurde eine Lösung von 5 g des Chlorpyrazols in 50 konz. Schwefelsäure, die in einer offenen Porzellanschale enthalten und mit Eis gekühlt war, allmählich und unter stetem Umrühren (am besten vermittelt einer Turbine) mit einer wäßrigen Chromsäure versetzt, die 15 g  $CrO_3$  in 25 g Wasser gelöst enthält. Alsdann wurde noch einige Zeit so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich kein Sauerstoff mehr entwickelte, und das Ganze in viel Wasser gegossen. Der größte Teil der Säure schied sich bald krystallisiert aus, der Rest wurde durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Zur Reinigung wird die Säure zweckmäßig in verdünnter Natronlauge gelöst, die alkalische Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, die Säure wieder durch Salzsäure abgeschieden und dann mit Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 40 bis 54 Proz. der Theorie.

0,3412 g gaben 0,6780  $CO_2$  und 0,1040  $H_2O$ .

0,2620 g „ 0,1678 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	53,93	54,20
H	3,15	3,41
Cl	15,95	15,85



Die Säure bildet farblose lange Nadeln, schmilzt bei 125° und ist kaum in Wasser, leicht in organischen Flüssigkeiten löslich.

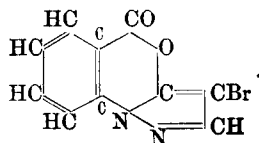
Zur Darstellung des *Pyrazoisocumarazons* wurden 2 g dieser Säure in einem Fraktionskolben mit weitem Ansatz im Paraffinbade so lange erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich, und dann mit freier Flamme unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das Pyrazoisocumarazon geht dann als farbloses Öl über, das in der Vorlage zu einer weißen harten Masse erstarrt. Es wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1309 g gaben 17,8 ccm Stickgas bei 27° und 767 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,15	15,05

Das Pyrazoisocumarazon krystallisiert in farblosen Nadeln, schmilzt bei 116° und siedet bei 308° unter Atmosphärendruck. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und beim Erwärmen in Natronlauge. Versetzt man die alkalische Lösung mit Salzsäure, so erhält man einen Körper vom Schmelzpunkt des Pyrazoisocumarazons, so daß also die 1-Phenylpyrazolon-o-carbonsäure bei der Abscheidung aus dem Salz sofort in das Anhydrid übergeht. Weder durch Erhitzen des Pyrazoisocumarazons mit konz. Schwefelsäure, mit absolutem Alkohol, noch mit Chlorzink ließen sich isomere Modifikationen erhalten, wie diese bei der 3-Methylverbindung so leicht gebildet werden. Wahrscheinlich ist dies durch die große Stabilität des Pyrazoisocumarazons bedingt.

*4-Brompyrazoisocumarazon,*



Versetzt man eine Eisessiglösung des Pyrazoisocumarazons mit der äquivalenten Menge von Brom, so verschwindet die Farbe desselben und es krystallisieren

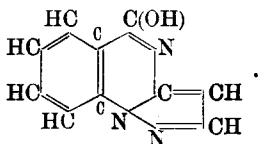
nach einiger Zeit farblose Nadeln der Monobromverbindung aus, die vollständig auf Zusatz von Wasser abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0,1838 g gaben 0,1298 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	30,06	30,19

Die Verbindung bildet feine, farblose Nadelchen, schmilzt bei 199° und ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sowie in wäßrigen Alkalien beim Erwärmen.

*7-Hydroxypyrazochinazolin*  
(*Pyrazo-6-imidoisocumarazon*),



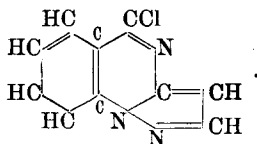
1 g Pyrazoisocumarazon wurde mit 30 ccm konz. wäßriger Ammoniakflüssigkeit 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt und nach dem Erkalten der Rohrinhalt, der sich an der Luft rasch violett färbte, sofort in verdünnte Salzsäure eingegossen. Die so abgeschiedene Verbindung, welche schwach rot gefärbt war, wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

0,1436 g gaben 29 ccm Stickgas bei 25° und 769 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	22,66	22,70

Das Hydroxypyrazochinazolin bildet farblose Nadelchen, schmilzt bei 265° und löst sich leicht in Alkohol, Äther usw., sowie in wäßrigen Alkalien.

*7-Chlorpyrazochinazolin*,



2 g der eben beschriebenen Verbindung wurden mit 25 g Phosphoroxychlorid 12 Stunden auf 110° erhitzt,

der Rohrinhalt in Eiswasser gegossen und das Chlorchinazolin mit Äther ausgeschüttelt. Zur Entfernung etwa unveränderter Ausgangssubstanz wurde die ätherische Lösung mit Alkali geschüttelt, getrocknet und der beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand nochmals aus Äther umkrystallisiert.

0,1240 g gaben 22,5 ccm Stickgas bei 24° und 764 mm Druck.  
0,3488 g „ 0,2414 AgCl.

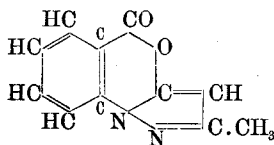
	Ber.	Gef.
N	20,63	20,47
Cl	17,44	17,13

Das *Chlorpyrazochinazolin* bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 130° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin, nicht in verdünnten Säuren oder Alkalien.

## 2. Über das 3-Methylpyrazoisocumarazon und dessen Derivate.

(Bearbeitet von *Carl Krug*,<sup>1)</sup> *Julius Leo*<sup>2)</sup> und *Max Ziesel*.<sup>3)</sup>)

### 3-Methylpyrazoisocumarazon,



Diese Verbindung kann, wie schon oben angegeben, entweder durch Erhitzen der 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazolon-o-carbonsäure oder durch Kondensation von o-Hydrazinbenzoesäure mit Acetessigester erhalten werden.

<sup>1)</sup> Über Kondensationen des Anhydrides der 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-Bz-o-carbonsäure. Inaug.-Diss. Rostock 1906.

<sup>2)</sup> Beiträge zur Kenntnis der Anhydride der Carboxylphenyl-5-pyrazolone. Inaug.-Dissert. Rostock 1908.

<sup>3)</sup> Über das Pyrazoisocumarazon und Isomere des 3-Methylpyrazoisocumarazons. Inaug.-Dissert. Rostock 1909.

1. Darstellung durch Erhitzen der 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Verbindung ist das o-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon, das nach den Angaben von L. Knorr<sup>1)</sup> durch Kondensation von o-Tolylhydrazin<sup>2)</sup> mit Acetessigester gewonnen wurde. Es läßt sich ebenso leicht wie die entsprechende Phenylverbindung erhalten und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 183°. Dieses Pyrazolon wird dann, wie schon früher angegeben, durch 10 stündiges Erhitzen mit 2 1/2 Molgew. Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr auf 150° in das o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol übergeführt, das eine farblose Krystallmasse darstellt und bei 56° schmilzt.

Die Oxydation dieses Chlorpyrazols zu der Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure muß zur Erhaltung einer guten Ausbeute genau in folgender Weise ausgeführt werden.

30 g des fein gepulverten Chlorpyrazols werden in der Kälte in der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst, unter Abkühlung 20 Proz. Wasser hinzugefügt und nun das Ganze unter sorgfältiger Kühlung und stetem Umrühren der Lösung mit einer 40–45 prozentigen wäßrigen Chromsäurelösung tropfenweise versetzt, die etwa ein Drittel mehr als die zur Oxydation nötige Menge Chromtrioxyd enthält. Nachdem die Farbe des Reaktionsgemisches in kaffeebraun übergegangen ist, überläßt man das Ganze kurze Zeit sich selbst, erwärmt dann vorsichtig auf dem Wasserbade 10–15 Minuten lang, wobei unter starkem Aufschäumen nochmals eine heftige Reaktion eintritt, kühlt ab und gießt das Gemisch in dünnem Strahl unter Umrühren in die 4fache Menge kalten Wassers. Die anfangs ölig abgeschiedene, bald

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 17, 549 (1884).

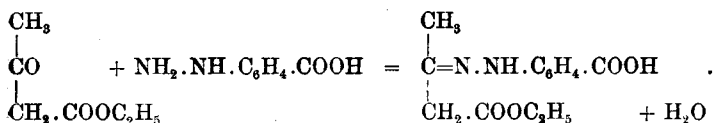
<sup>2)</sup> Dasselbe wurde nach der Methode von V. Meyer und Lecco in guter Ausbeute erhalten (vgl. auch Böslér, diese Annalen 212, 338 (1882).

erstarrende Säure wird nach 24 Stunden abgesaugt, gepulvert und in verdünnter Natronlauge gelöst. Durch Ausschütteln dieser Lösung mit Äther entfernt man unangegriffenes Chlorpyrazol und fällt dann mit Salzsäure die Säure aus, die so völlig weiß und rein erhalten wird. Sie zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 169°.

Diese Säure wird dann durch Destillation aus einem Kölbchen mit weitem Ansatzrohr, ganz ähnlich wie bei der analogen Phenyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure angegeben, in das 3-Methylpyrazoisocumarazon übergeführt. Man erhitzt zuerst im offenen Kölbchen mit direkter Flamme, bis die anfangs heftige Salzsäureentwicklung aufgehört hat, setzt dann erst das Thermometer ein und destilliert mit großer Flamme möglichst schnell, wobei das Cumarazon bei 345° übergeht und sofort rein und vollkommen chlorfrei erhalten wird.

## 2. Darstellung durch Kondensation von o-Hydrazinbenzoesäure und Acetessigester.

Bringt man äquivalente Mengen Acetessigester und trockne reine o-Hydrazinbenzoesäure <sup>1)</sup> zusammen, so bildet sich unter starker Erwärmung eine rotbraune Flüssigkeit, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer hellgelben Masse erstarrt. Durch Ausziehen mit Äther und Umkrystallisieren des Rückstandes aus wäßrigem Alkohol erhält man das o-Carboxylphenylhydrazon des Acetessigesters in feinen, hellgelben Nadeln:



Zur Darstellung verfährt man zweckmäßig nach der

<sup>1)</sup> Es ist nötig, die o-Hydrazinbenzoesäure frisch darzustellen, da das käufliche (oder überhaupt länger aufbewahrte) salzsaure Salz häufig fast nur Hydrazinbenzoesäureanhydrid enthält, das sich nicht mehr mit dem Ester kondensiert.

Angabe von R. Blochmann.<sup>1)</sup> indem man das durch Reduktion der Diazoverbindung der Anthranilsäure erhaltene noch kochsalzhaltige Hydrochlorid der o-Hydrazinbenzoesäure in möglichst wenig warmem Wasser löst und dann portionsweise Acetessigester hinzufügt. Beim Schütteln scheidet sich ein gelber Niederschlag, der aus dem Hydrazon besteht, aus, den man abfiltriert, während man das Filtrat aufs neue mit Acetessigester versetzt und das abgeschiedene Hydrazon wiederum abfiltriert. Dies wird solange wiederholt, als noch die Bildung eines gelben Niederschlages erfolgt. Die gesammelten Mengen desselben werden dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus 20 g Anthranilsäure erhält man so 16 g des rohen und 11 g des reinen Hydrazons.

0,1142 g gaben 0,2488 CO<sub>2</sub> und 0,0598 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	59,31	59,41
H	5,70	5,81

Das *o*-Carboxylphenylhydrazon des Acetessigesters bildet feine gelbe Nadeln, schmilzt bei 125° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sowie in wäßrigen Alkalien.

Durch Destillation dieses Hydrazons unter 15 mm Druck spalten sich aus demselben leicht Alkohol und Wasser ab, und es destilliert eine farblose Flüssigkeit, die in der Vorlage allmählich zu weißen Krystallen erstarrte. Diese ergaben aus Alkohol umkrystallisiert weiße Nadeln, die bei 132° schmolzen und alle Eigenschaften der *β*-Modi-

<sup>1)</sup> R. Blochmann, Untersuchungen über die o-Hydrazinbenzoesäure. Inaug.-Dissert. Ausgeführt im I. Berliner chem. Universitätslaborat. Rostock 1902. Der Verfasser gibt den Schmelzpunkt des Hydrazons zu 135° an, während wir ihn, wie oben angegeben, immer zu 125° fanden. Die weitere Angabe, daß durch längeres Erhitzen dieses Hydrazons mit der 15 fachen Menge Eisessig ein bei 230° schmelzender Körper entstehe, kann ich nicht bestätigen. Ich erhielt vielmehr bei mehrfach ausgeführten Versuchen immer die bei 132° schmelzende *β*-Modifikation des 3-Methylpyrazoisocumarazons.

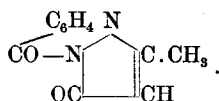
fikation des 3-Methylpyrazoisocumarazons besaßen. Dieselbe Verbindung entstand auch beim längeren Erhitzen des Hydrazons mit überschüssigem Eisessig.

0,1610 g gaben 0,3896 CO<sub>2</sub> und 0,0639 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	66,00	65,96
H	4,00	4,40

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging diese Verbindung in die bei 110° schmelzende Modifikation über. Versetzt man die durch Erwärmen mit Alkali erhaltene Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich allmählich die Phenylmethylpyrazo-o-carbonsäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt von 195° zeigte.

Erhitzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen von c-Hydrazinbenzoesäure und Acetessigester statt auf dem Wasserbade auf der direkten Flamme, so bilden sich geringe Mengen von 3-Methylpyrazoisocumarazon in der  $\gamma$ -Modifikation (Schmelzp. 110°). Bei einem Versuch,<sup>1)</sup> der in der Absicht angestellt war, durch stärkeres Erhitzen die Ausbeute an dieser Verbindung zu steigern, wurde ein Körper erhalten, der in essigsaurer Lösung intensiv blau fluorescierte und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 261° schmolz. Er bildete gelbe glänzende Blättchen und erwies sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem oben erwähnten und unten ausführlich beschriebenen Anhydrid der 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure, dem Benzo-5-methyl-bis-pyrazolon



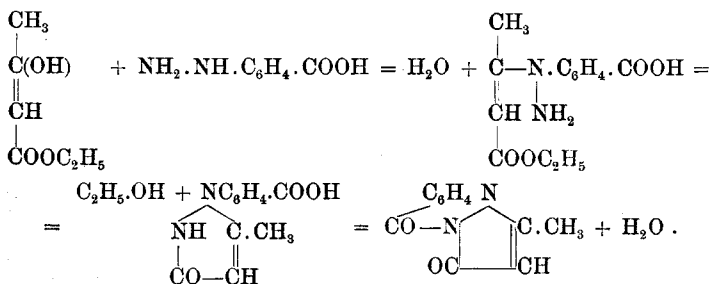
Die Verbindung wurde immer nur in sehr kleiner Menge erhalten.

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. Leo, s. dessen Dissert. S. 94.

0,0856 g gaben 10,7 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,00	14,31

Die Bildung dieser Verbindung ist so zu erklären, daß der Acetessigester in der Enolform reagierte:



*Die verschiedenen Modifikationen des 3-Methylpyrazoisocumarazons.*

Das 3-Methylpyrazoisocumarazon existiert wie schon angegeben in drei verschiedenen Modifikationen.<sup>1)</sup> Das nach Methode 1 dargestellte hat den niedrigsten Schmelzpunkt und ist die stabilste Modifikation, die wir mit  $\gamma$  bezeichnen. Sie wird durch nochmalige Destillation unter verminderten Druck analysenrein erhalten.

- I. 0,1094 g gaben 0,2598 CO<sub>2</sub> und 0,0438 H<sub>2</sub>O.  
 0,1300 g „ 16,00 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.  
 II. 0,1300 g „ 0,3020 CO<sub>2</sub> und 0,0465 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	66,00	65,70	65,72
H	4,00	4,45	4,41
N	14,00	14,07	—

Das  $\gamma$ -3-Methylpyrazoisocumarazon bildet eine schneeweiße krystallinische Masse und schmilzt bei 109—110°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Methylalkohol

<sup>1)</sup> Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen wurden von Herrn Dr. Max Ziesel aufgefunden. Herr Dr. Krug hielt die (noch nicht ganz umgewandelte)  $\beta$ -Modifikation für den Äthylester der Phenylmethylpyrazolon-o-carbonsäure, die  $\alpha$ -Modifikation für eine Anhydroverbindung des Methylpyrazoisocumarazons.



erhält man es in weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt etwas höher, bei  $112^{\circ}$  liegt. Es siedet bei Atmosphärendruck unzersetzt bei  $345^{\circ}$  und löst sich leicht und unverändert in den oben angegebenen Lösungsmitteln, schwer in Äther und in Chloroform, etwas in heißem Wasser und leicht in Alkohol, wird aber durch längeres Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten in andere Modifikationen übergeführt. In Natronlauge ist es langsam unter Bildung des Natriumsalzes der Phenylmethylpyrazolon-o-carbonsäure löslich, in Salzsäure unter Bildung eines Salzes mit dieser Säure.

Das  $\alpha$ -3-Methylpyrazoisocumarazon entsteht aus der  $\gamma$ -Verbindung durch Erhitzen mit Chlorzink oder durch längeres Kochen mit Wasser. 2 g der  $\gamma$ -Verbindung wurden in einem Reagensglase geschmolzen, dann mit 3 g völlig trockenem Chlorzink versetzt und, nachdem das Reagensglas oben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, das Ganze im Paraffinbad 6 Stunden auf  $165^{\circ}$  erhitzt. Die dann rotgefärbte Masse wurde in Alkohol gelöst und die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, um die Ausscheidung von basischem Chlorzink zu verhindern. Es schieden sich bald gelbe Nadelchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle völlig weiß wurden, und dann bei  $165^{\circ}$  schmolzen. Die Analyse führte zu der Formel des Methylpyrazoisocumarazons.

- I. 0,1761 g gaben 0,4250  $\text{CO}_2$  und 0,0675  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,3124 g „ 37,9 ccm Stickgas bei  $15^{\circ}$  und 765 mm Druck.  
II. 0,2030 g „ 0,4936  $\text{CO}_2$  und 0,0763  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Ber. Gef.

		I	II
C	66,00	65,82	66,31
H	4,00	4,30	4,21
N	14,00	14,30	—

Andererseits wurde 1 g der Verbindung in 200 ccm Wasser suspendiert und das Ganze 6 Stunden lang bis zum Sieden des Wassers erhitzt, wobei das verdunstete Wasser stetig erneuert wurde. Nach dem Erkalten

schied sich ein schwachgelb gefärbter Körper aus, der bei 140—145° schmolz. Nach nochmaligem Erhitzen und Eindampfen der Lösung lag der Schmelzpunkt bei 155°, stieg bei weiterem Kochen auf 165° und wurde nun konstant. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper in weißen Nadeln erhalten. Noch rascher erfolgte die Umwandlung, als 1 g der  $\gamma$ -Verbindung mit 1 Liter Wasser 6 Stunden lang gekocht wurde. Beim Eindampfen der Lösung und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurde die reine  $\alpha$ -Modifikation vom Schmelzpt. 165° erhalten.

0,2640 g gaben 0,6376 CO<sub>2</sub> und 0,1045 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	66,00	65,86
H	4,00	4,43

Auch durch Belichtung der  $\gamma$ -Modifikation in methyloalkoholischer Lösung mit der Uviolampe wurde die  $\alpha$ -Modifikation gebildet.

Die Molekulargewichtsbestimmung dieser Modifikation nach der Methode von Landsbenger durch Siedepunkterhöhung in absolut alkoholischer Lösung ausgeführt, ergab das einfache Molgew. 200.

I. 0,8220 g gaben in 22,1 g Alkohol gelöst eine Siedepunkterhöhung von 0,2°.

II. 0,4862 g gaben in 16,16 g Alkohol gelöst eine Siedepunkterhöhung von 0,16°.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Molgew.	200	214	216

$\alpha$ -Methylpyrazoisocumarazon bildet farblose feine Nadelchen, die wie angegeben bei 165° schmelzen, ist in Alkohol, Eisessig, Benzol leicht, in Äther schwer löslich und wird durch diese Lösungsmittel nicht verändert. In heißem Wasser ist es leichter als die  $\gamma$ -Modifikation zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit löslich, auch löst es sich leichter in Natronlauge. Gegen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure ist es beständig. Bei der

Destillation unter gewöhnlichem Druck geht es in die bei  $110^{\circ}$  schmelzende  $\gamma$ -Verbindung über.

Die  $\beta$ -Modifikation entsteht, wenn die  $\gamma$ -Verbindung mit konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure oder absolutem Alkohol behandelt wird.

Je 0,5 g der  $\gamma$ -Modifikation wurden in 2 ccm konz. Salpetersäure in der Kälte gelöst, wobei bräunliche Färbung eintrat und die Lösung nach einer Viertelstunde in Wasser gegossen. Es schied sich dann ein farbloser krystallinischer Körper ab, der aus Alkohol umkrystallisiert farblose Nadeln ergab, die bei  $132^{\circ}$  schmolzen und dieselbe Zusammensetzung wie die  $\gamma$ -Modifikation zeigten.

0,2926 g gaben 0,7091  $\text{CO}_2$  und 0,0970  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1574 g „ 19,4 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	66,00	66,11
H	4,00	3,71
N	14,00	14,21

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung ergab:

0,6403 g in 19,06 Eisessig gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0,61^{\circ}$ .

	Ber.	Gef.
Molgew.	200	208

1 g der  $\gamma$ -Modifikation wurde in 10 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst. Nach einer halben Stunde gab eine Probe mit viel Wasser verdünnt einen farblosen feinkrystallinischen Niederschlag eines Körpers, der bei  $129^{\circ}$  schmolz. Nachdem das Ganze noch weitere 20 Stunden sich selbst überlassen war, entstand beim Eingießen in Wasser ein Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert weiße Nadeln ergab, die bei  $132^{\circ}$  schmolzen.

0,1630 g gaben 0,3964  $\text{CO}_2$  und 0,0578  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber.	Gef.
C	66,00	66,32
H	4,00	3,97

1 g der  $\gamma$ -Modifikation wurde mit absolutem Alkohol

6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiert ein Körper in weißen Nadeln, der bei 132° schmolz und bei weiterem Kochen mit Alkohol den Schmelzpunkt nicht mehr veränderte.

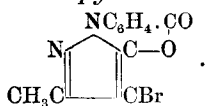
0,2500 g gaben 0,6072 CO<sub>2</sub> und 0,0390 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	66,00	66,24
H	4,00	3,99

Das  $\beta$ -Methylpyrazoisocumarazon krystallisiert in langen weißen Nadeln, die wie angegeben bei 132—133° schmelzen, und ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Wasser, wird auch durch diese Lösungsmittel nicht verändert. Durch Destillation unter Atmosphärendruck geht es in die  $\gamma$ -Modifikation über, bei 30 mm Druck ist es unverändert destillierbar.

Alle drei Modifikationen geben beim Lösen in Alkali und Übersättigen der Lösung mit Salzsäure dieselbe bei 195° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-o-carbonsäure und beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid dieselbe 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure. Ebenso bilden sie mit konz. Salzsäure dasselbe Hydrochlorid.

*3-Methyl-4-brompyrazoisocumarazon,*



1 Molgew. des  $\alpha$ -Methylpyrazoisocumarazons wurde in Eisessig gelöst und die doppelte molekulare Menge Brom hinzugefügt. Anfangs verschwand hierbei die Farbe des Broms, um zuletzt bleibend zu werden. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen und der anfangs sehr voluminöse Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

0,3114 g gaben 0,2085 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	28,67	28,49

Die  $\alpha$ -4-Bromverbindung bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 187° und ist leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

Die  $\beta$ -Modifikation gibt in ganz gleicher Weise behandelt farblose Nadeln, die ebenfalls 1 Atom Brom enthalten. bei  $151^{\circ}$  schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Bromverbindung der  $\alpha$ -Modifikation.

0,3557 g gaben 0,2384 AgBr.

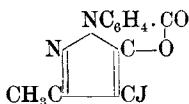
	Ber.	Gef.
Br	28,67	28,52

Die  $\gamma$ -Modifikation gab in entsprechender Weise behandelt auch eine Monobromverbindung in farblosen Nadeln, die einmal aus Alkohol umkrystallisiert bei  $135$  bis  $137^{\circ}$  schmolzen, deren Schmelzpunkt aber bei öfterem Umkrystallisieren auf  $151^{\circ}$ , dem Schmelzpunkt der  $\beta$ -Monobromverbindung, stieg und dann konstant wurde. Es hatte sich also offenbar die bei  $135$ — $137^{\circ}$  schmelzende Monobromverbindung der  $\gamma$ -Modifikation in die der  $\beta$ -Modifikation umgewandelt.

0,2300 g gaben 0,1558 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	28,67	28,82

*3-Methyl-4-jodpyrazoisocumarazon,*



Eine Lösung von 1 g der  $\gamma$ -Modifikation in Eisessig wurde mit 1,5 g Jod, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt, die Mischung 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und dann 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde dann in viel Wasser gegossen, das etwas Jodkalium gelöst enthielt, um die Abscheidung von freiem Jod zu verhindern, und der nach längerem Stehen abgeschiedene voluminöse Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2880 g gaben 0,2066 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	38,95	38,76

Das  $\gamma$ -3-Methyl-4-jodpyrazoisocumarazon bildet farb-

lose seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei  $182^{\circ}$  und ist löslich in Alkohol und in Essigsäure.

Die  $\beta$ -Modifikation gab in derselben Weise mit Jod behandelt eine Monojodverbindung von gleichen Eigenschaften.

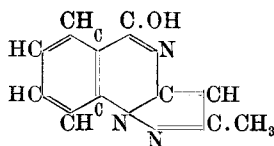
Die  $\alpha$ -Modifikation wurde dagegen von Jod in Eisessiglösung gar nicht verändert. Es wurden daher 0,5 g derselben (10 Molgew.) in Eisessig gelöst mit 0,3 g Jod (8 Molgew.) und 0,1 g Jodsäure (2 Molgew.) versetzt, das Ganze 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Wasser gegossen. Es schied sich ein sehr voluminöser Körper ab, der mehrere Male aus Ligroin umkrystallisiert die Zusammensetzung des 3-Methyl-4-jodpyrazoisocumarazons besaß.

0,1352 g gaben 0,0968 AgJ.

	Ber.	Gef.
5	38,95	38,68

Die Verbindung bildet grünlichgelbe Nadeln und schmilzt bei  $198^{\circ}$ .

*3-Methyl-7-oxypyrazochinazolin (3-Methyl-6-imidopyrazoisocumarazon),*



Erhitzt man 3-Methylpyrazoisocumarazon mit konz. wäßrigem Ammoniak, dem man zweckmäßig etwas Alkohol zugesetzt hat, 6 Stunden im Einschmelzrohr auf  $130^{\circ}$ , so scheidet sich diese Verbindung beim Erkalten krystallinisch aus und wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Einen weiteren Teil erhält man durch Eindampfen des ammoniakalischen Filtrats und Umkrystallisieren des rötlichen Rückstandes aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle.

0,1452 g gaben 26,5 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	21,11	21,25

Das 3-Methylpyrazo-7-oxychinazolin bildet lange weiße Nadeln, schmilzt bei 275—276° und ist bei hoher Temperatur unzersetzt sublimierbar. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Chloroform, nicht in Wasser und in verdünnten Säuren, aber leicht löslich in wäßrigen Alkalien. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure wird die Verbindung nicht wie das  $\gamma$ -Methylpyrazo-isocumarazon in eine isomere Modifikation übergeführt. Man kann die Verbindung entweder, wie durch obige Formel wiedergegeben, als ein Oxychinazolin oder als ein Imidopyrazocumarazon auffassen. Beiden Formeln entsprechend läßt sich ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzen. Für letztere Formel spricht das Verhalten gegen Chlorkalklösung, durch welche das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch Chlor ersetzt wird, während das Verhalten gegen Phosphoroxychlorid die Chinazolinformel wahrscheinlich macht, indem durch dasselbe ein 7-Chlorchinazolin entsteht.

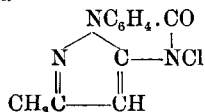
Es ist also in der Verbindung ein Wasserstoffatom leicht beweglich, so daß sich dieselbe je nach dem Reaktionsmittel bald entsprechend der einen, bald entsprechend der anderen Konstitutionsformel verhält.

Das *Silbersalz*  $C_{11}H_8ON_3Ag$  scheidet sich aus einer Lösung der obigen Verbindung in verdünntem Ammoniak auf Zusatz einer ammoniakalischen Silberlösung in weißen Nadelchen aus.

0,1420 g hinterließen beim Glühen 0,0501 Ag.

	Ber.	Gef.
Ag	35,03	35,28

Das *Chlorimid*



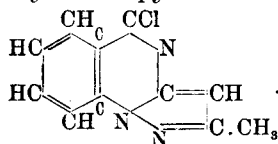
scheidet sich auf Zusatz einer Chlorkalklösung zu der Lösung des Imidopyrazocumarazons in der eben nötigen Menge Alkali und gelindem Erwärmen in roten Nadelchen aus.

0,1022 g gaben 0,0636 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	15,20	15,39

Das Chlorimid schmilzt bei 230° und geht schon beim Behandeln der Eisessiglösung mit Zinkstaub in die ursprüngliche Verbindung (Schmelzp. 275°) über.

*3-Methyl-7-chlorpyrazochinazolin,*



Die Darstellung dieser Verbindung, die mit Schwierigkeiten verbunden war, gelang auf folgende Weise: 3-Methylpyrazooxychinazolin wird in Natronlauge gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das so erhaltene sehr fein pulverige Oxychinazolin wird im Einschmelzrohr mit der 25fachen Menge Phosphoroxychlorid 12 Stunden lang auf 130° erhitzt und der dunkle ölige Rohrinhalt in Eiswasser gegossen. Neutralisiert man nun das Ganze nahezu mit Sodalösung, so scheidet sich eine rötlichgelbe harzige Masse ab, die man entweder mit Äther ausschüttelt oder nach dem Erstarren direkt abfiltriert, mit Wasser mischt und trocknet. Sie wird alsdann durch Behandeln mit Natronlauge von unverändertem Oxychinazolin befreit und der Rückstand aus Essigäther umkrystallisiert.

0,1116 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.  
0,1510 g „ 0,0991 AgCl.

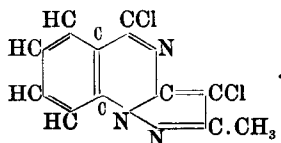
	Ber.	Gef.
Cl	16,32	16,20
N	19,31	19,53

Das 3-Methyl-7-chlorpyrazochinazolin bildet gelbe glänzende Nadeln, schmilzt bei 139° und ist in wäßrigen Alkalien sowohl wie in verdünnten Säuren unlöslich. In Alkohol löst es sich schwer, in Chloroform und Äther leicht. Das Chloratom läßt sich, wie schon in der Ein-



leitung angegeben, nicht durch Wasserstoff, leicht durch Hydroxyl und Äthoxyl ersetzen. Es wird daher von konz. Salzsäure unter Bildung von Oxychinazolin gelöst und geht durch Natriumäthylat in das entsprechende 7-Oxyäthylchinazolin über.

*3-Methyl-4,7-dichlorpyrazochinazolin,*



Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 3-Methyl-7-oxypyrazochinazolin, indem man letztere Verbindung fein pulverisiert, mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in der Reibschale gut mischt und dann das Ganze in einem kleinen Kölbchen über freier Flamme erhitzt.<sup>1)</sup> Das Gemisch färbt sich zuerst rot, dann blau unter Entweichen von Salzsäure, indem Verflüssigung eintritt. Man hört nun mit Erhitzen auf und überläßt das Ganze sich selbst, wobei die Reaktion noch einige Zeit unter Aufschäumen anhält. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer krystallinischen Masse, die zuerst mit Eiswasser zur Zerstörung der Chloride des Phosphors behandelt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

0,1214 g gaben 17,6 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

0,1166 g „ 0,1316 AgCl.

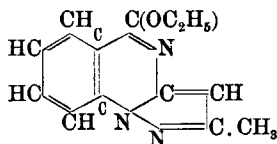
	Ber.	Gef.
N	28,17	27,92
Cl	16,66	16,74

Das 3-Methyl-4,7-dichlorpyrazochinazolin bildet feine gelbe glänzende Nadeln, schmilzt bei 174—175°, löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig, nicht in Wasser, Natronlauge oder verdünnten Säuren. Reduziert man

<sup>1)</sup> Die von Krug beschriebene Verbindung  $C_{11}H_7ON_2Cl_2$  vom Schmelzp. 189° konnte nicht erhalten werden.

etwas derselben in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium, so erhält man auf Zusatz von Eisenchlorid sehr schön die Pyrazolinreaktion.

*3-Methyl-7-oxäthylpyrazochinazolin,*



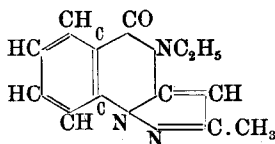
Man erhitzt das 7-Chlorchinazolin zur Darstellung dieser Verbindung mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, filtriert von dem ausgeschiedenen Chlornatrium ab und versetzt die alkoholische Lösung mit so viel Wasser, bis gerade eine deutliche Trübung eintritt. Nach einiger Zeit klärt sich dann die Flüssigkeit unter Ausscheidung feiner Krystallnadeln, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt werden.

0,1372 g gaben 0,3466 CO<sub>2</sub> und 0,0732 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	68,72	68,99
H	5,72	5,93

Das 7-Oxäthylchinazolin krystallisiert in vollkommen weißen, glänzenden, verfilzten Nadeln, schmilzt bei 125° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, nicht in Wasser oder wäßrigen Alkalien. Durch konz. Salzsäure wird sie wieder in das 7-Oxychinazolin übergeführt.

*3-Methyl-6-äthylimidopyrazoisocumarazon,*



Diese mit der eben beschriebenen isomere Verbindung erhält man durch Einwirkung von Äthylamin auf das Methylpyrazoisocumarazon. Zur Darstellung derselben erhitzt man 2,5 g des Isocumarazons mit 4—5 ccm

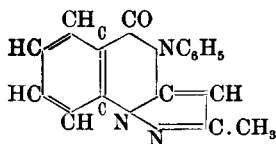
einer 33  $\frac{1}{3}$  prozentigen alkoholischen Lösung von Äthylamin, dem noch 0,5 ccm absoluter Alkohol zugegeben sind, 18 Stunden auf 110—120°. Nach dem Erkalten besteht der Rohrinhalt aus einer tief rot gefärbten Flüssigkeit, in der sich erhebliche Mengen derber gelber Nadeln abgeschieden haben. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand auf Ton abgepreßt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so weitere Mengen von Krystallen, die zusammen mit den erst ausgefallenen Nadeln nochmals aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0,1286 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 18° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,50	18,69

Das 3-Methyl-6-äthylimidopyrazoisocumarazon bildet hellgelbe glänzende Nadelchen, schmilzt bei 133—134° und löst sich beim Erwärmen in verdünnten Säuren, nicht in wäßrigen Alkalien.

3-Methyl-6-anilidopyrazoisocumarazon,



Der Körper wird leicht durch Kochen des Methylpyrazoisocumarazons mit überschüssigem Anilin am Rückflußkühler erhalten. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich derselbe in weißen Nadeln aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1120 g gaben 0,2922 CO<sub>2</sub> und 0,0490 H<sub>2</sub>O.

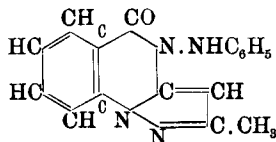
0,1050 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 15° und 754 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	70,54	70,66
H	4,72	4,72
N	15,27	15,40

Das Methylanilidopyrazoisocumarazon bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 156° und ist bei hoher Temperatur

unzersetzt sublimierbar. Es löst sich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser, Ligroin und Äther.

*3-Methyl-6-phenylhydrazidopyrazoisocumarazon,*



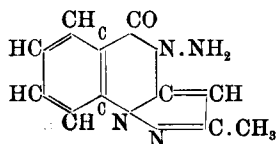
Erhitzt man das 3-Methylpyrazoisocumarazon statt mit Anilin mit Phenylhydrazin am Rückflußkühler, so entsteht diese Verbindung und scheidet sich beim Erkalten in Blättchen aus. Zweckmäßiger ist es jedoch, gleiche Molekulargewichte beider oben genannter Körper mit etwas Eisessig im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 110° zu erhitzen. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit Ätheralkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,1080 g gaben 17,5 ccm Stickgas bei 12° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	19,3	19,4

Der Körper bildet schön zitronengelbe Blättchen, schmilzt bei 195° und sublimiert nicht unzersetzt. Er löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, nicht in Wasser oder wäßrigen Alkalien.

*3-Methyl-6-hydrazidopyrazoisocumarazon,*



Auch mit Hydrazin läßt sich das 3-Methylpyrazoisocumarazon leicht kondensieren. Man erhitzt dasselbe zu diesem Zwecke mit 50 prozentiger Hydrazinhydratlösung im Einschmelzrohr einige Stunden auf 180°, wobei sich der neue Körper schon im Rohr in derben Nadeln ausscheidet. Der Rest wird durch Eindampfen

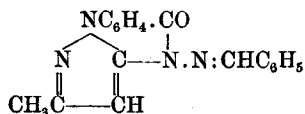
des Filtrates erhalten und die ganze Menge aus Eisessig umkrystallisiert. Die Hydrazidoverbindung wird ebenso durch Erhitzen des 3-Methylimidopyrazoisocumarazons mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Ammoniak erhalten.

0,1228 g gaben 27,2 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	26,17	26,06

Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, schmilzt bei 249° und ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, sehr schwer in Wasser. Sie reduziert Fehlings Lösung und kondensiert sich leicht mit Aldehyden und Ketonen.

Die *Benzaldehydverbindung*



erhält man durch Erhitzen der Hydrazidoverbindung mit Benzaldehyd im Reagensrohr über der Flamme oder im Ölbad und Umkrystallisieren aus Alkohol. Sie bildet weiße Nadelchen, schmilzt bei 174° und ist in Äther schwer, in Alkohol leicht löslich.

0,0774 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 15° und 761 mm Druck.

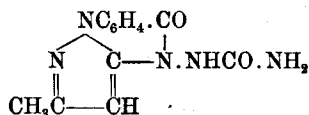
	Ber.	Gef.
N	18,5	18,94

Die *Benzophenonverbindung*  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ON}_3\cdot\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  bildet sich in analoger Weise beim Erhitzen auf 170°, krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln und schmilzt bei 257°.

0,1914 g gaben 27,0 ccm Stickgas bei 20° und 757 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,82	15,20

Das *Semicarbazon*



entsteht durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des 3-Methylpyrazoisocumarazons, die mit der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumäthylat versetzt ist. Aus dem heißen alkoholischen Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Semicarbazon in Nadeln aus.

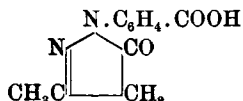
0,1224 g gaben 30,0 ccm Stickgas bei 12° und 772 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	29,04	29,48

Das Semicarbazon schmilzt bei 265° und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

*Aufspaltung des 3-Methylpyrazoisocumarazons durch Alkalien.*

*1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-o-carbonsäure,*



Diese Verbindung wird leicht durch Auflösen des 3-Methylpyrazoisocumarazons in Natronlauge und Ausfällen der Lösung mit Salzsäure erhalten. Die Einwirkung der Natronlauge erfolgt erst allmählich beim Erwärmen, indem eine rote Lösung entsteht, die nach dem Filtrieren mit Salzsäure übersättigt wird. Die Säure scheidet sich nach einiger Zeit in gelben Krystallen aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden.

0,1168 g gaben 0,2604 CO<sub>2</sub> und 0,0491 H<sub>2</sub>O.

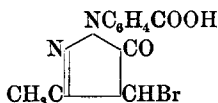
0,2010 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	60,35	60,79
H	4,59	4,71
N	12,84	12,75

Die Phenylmethylpyrazolon-o-carbonsäure bildet lange säulenförmige, weiße oder schwachgelb gefärbte Krystalle, schmilzt, wiederholt umkrystallisiert, bei 195° und ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Äther. Ebenso löst sie sich leicht in wäßrigen ätzenden oder kohlen-

sauren Alkalien. Versetzt man eine wäßrige Lösung der Säure mit Eisenchlorid, so entsteht eine tiefrote Färbung. Durch Erhitzen mit Eisessig wird sie leicht in die  $\gamma$ -Modifikation des Methylpyrazoisocumarazons übergeführt. Alle drei Modifikationen des letzteren geben dieselbe Säure.

*1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-pyrazolon-o-carbonsäure,*



Wie schon oben erwähnt, erhält man diese Verbindung durch Behandeln des  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -3-Methyl-4-brompyrazoisocumarazons mit Natronlauge in der Wärme und Versetzen des Filtrats mit Salzsäure bis zur schwach-sauren Reaktion. Beim starken Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Säure als fast farbloser Körper ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0,3742 g gaben 0,2346 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	26,93	26,67

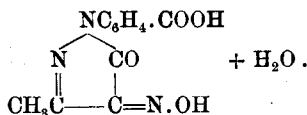
Die Säure bildet farblose Nadeln, schmilzt bei  $202^\circ$  und ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Läßt man auf eine Lösung der Phenylmethylpyrazolon-o-carbonsäure in Eisessig oder Schwefelkohlenstofflösung Brom einwirken, so wird nicht die entsprechende gebromte Säure, sondern das  $\beta$ -3-Methyl-4-brompyrazoisocumarazon vom Schmelzp.  $151^\circ$  gebildet.

0,1798 g gaben 0,1191 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	28,67	28,20

*1-Phenyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon-o-carbonsäure,*



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine alkalische Lösung der Phenylmethylpyrazolon-o-carbon-

säure mit der molekularen Menge von Natriumnitrit und fügt verdünnte Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion hinzu. War die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich die Isonitrosoverbindung in bräunlichgelben Krystallen aus, andernfalls wird sie durch Ausschütteln mit Äther isoliert und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,2152 g verloren bei 100° 0,0148 H<sub>2</sub>O.

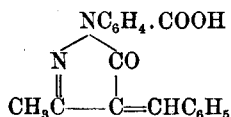
0,1412 g gaben 0,2595 CO<sub>2</sub> und 0,0540 H<sub>2</sub>O,

0,1224 g „ 16,8 cem Stickgas bei 17° und 766 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	Gef.
C	49,81	50,12
H	4,15	4,25
N	15,85	16,06
H <sub>2</sub> O	6,79	6,87

Die Isonitrosoverbindung bildet gelbe rosettenartig gruppierte Nadeln, schmilzt wasserhaltig bei 139°, erstarrt dann wieder und schmilzt wasserfrei bei 200° unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und wäßrigen Alkalien, schwer löslich in Benzol und Chloroform.

*Phenyl-3-methyl-4-benzylidenpyrazolon-o-carbonsäure,*



Diese Verbindung wird am besten erhalten, indem man die o-Carbonsäure mit einem Überschuß von Benzaldehyd kurze Zeit auf der freien Flamme bis zum Sieden des Benzaldehydes (wobei Rothfärbung eintritt), dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und den Überschuß des Aldehydes mit Wasserdampf übertreibt. Der bräunliche Rückstand wird in heißem Chloroform gelöst und die kalte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, worauf die Verbindung sich nach einiger Zeit rein weiß ausscheidet.

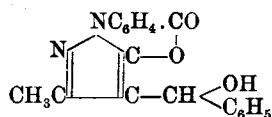


0,1522 g gaben 12 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	9,15	9,22

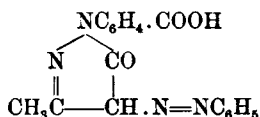
Die Verbindung bildet rein weiße Krystalle und schmilzt bei 243°.

Da alle analogen Benzylidenpyrazolone (auch die der Pyrazolon-m- und -p-carbonsäure) rot gefärbt sind, ist die oben angegebene Konstitutionsformel nicht ganz sicher. Es kann z. B. auch die Formel



in Betracht kommen, wofür noch besonders die Thatsache spricht, daß die Verbindung in heißem Alkali nur unter Zersetzung löslich ist.

*1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolon-o-carbonsäure,*



Versetzt man eine alkalische Lösung der o-Carbonsäure mit der äquivalenten Menge von Diazobenzolchlorid und säuert dann mit Salzsäure an, so scheidet sich diese Azoverbindung krystallinisch aus. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1741 g gaben 25,6 ccm Stickgas bei 14° und 775 mm Druck.

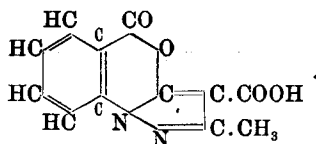
	Ber.	Gef.
N	17,40	17,37

Die Azoverbindung bildet goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 205° und ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich.

### 3. Über die 3-Methylpyrazoisocumarazon-4-carbonsäure und deren Derivate.

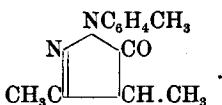
(Bearbeitet von Julius Leo.)<sup>1)</sup>

#### 3-Methylpyrazoisocumarazon-4-carbonsäure,



Um diese Verbindungen zu gewinnen, mußte die 1-Phenyl-3-methyl-4-carboxyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure dargestellt werden, die selbst wieder von dem 1-o-Tolyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon aus zu erhalten war.

#### o-Tolyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon,



Zur Darstellung dieser noch nicht bekannten Verbindung wurden äquivalente Mengen von o-Tolylhydrazin (Schmelzp. 56°) und Methylacetessigester zusammengebracht, wobei schon unter Erwärmung Reaktion eintrat, das Gemisch im Ölbad so lange auf 130° erhitzt, bis keine Wasser- und Alkoholdämpfe mehr entweichen und die erhaltene braune Masse in Äther gegossen. Durch Umkrystallisieren des so erhaltenen krystallinischen Körpers aus Alkohol erhält man das Pyrazolon analysenrein.

0,2412 g gaben 0,6280 CO<sub>2</sub> und 0,1565 H<sub>2</sub>O.

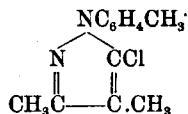
0,1421 g „ 17,4 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,28	71,01
H	6,93	7,21
N	13,86	14,04

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss der Anhydride der Carboxylphenyl-5-pyrazolone. Inaug.-Diss. Rostock 1908.

Das *o*-Tolyldimethylpyrazolon krystallisiert in weißen Nadeln, schmilzt bei 179° und löst sich leicht in Alkohol und in Chloroform, schwer in Wasser. In wäßrigen Alkalien ist es ebenfalls leicht löslich. Dieses Pyrazolon mußte nun umgewandelt werden in das

*1-o-Tolyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol,*



Die Darstellung desselben geschah in bekannter Weise durch Erhitzen von je 20 g des Pyrazolons mit 35 g Phosphororychlorid ( $2\frac{1}{2}$  Molgew.) 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 130° und Isolieren desselben durch Destillation mit Wasserdampf. Die anfangs flüssige Verbindung erstarrt allmählich zu einer harten krystallinischen Masse.

0,1524 g gaben 0,3640 CO<sub>2</sub> und 0,0843 H<sub>2</sub>O.  
0,2145 g „ 23,7 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.  
0,2214 g „ 0,1421 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	65,80	65,13
H	5,89	6,15
N	12,69	12,80
Cl	16,19	15,87

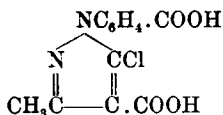
Das *o*-Tolyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol schmilzt bei 48°, löst sich leicht in Alkohol, Äther usw. und auch in konz. Salzsäure.

Das Jodmethylat C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>J entsteht leicht und fast quantitativ beim Erhitzen des Chlorpyrazols mit Jodmethyl auf 100—110° und krystallisiert aus Alkohol und Äther in weißen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln. Es schmilzt bei 187°.

0,1224 g gaben 0,0793 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	35,03	35,01

## 1-Phenyl-3-methyl-4-carboxyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure,



Die Oxydation dieses Chlorpyrazols wird in derselben Weise in schwefelsaurer Lösung mit einer 40 prozentigen Chromsäurelösung ausgeführt, wie dies oben bei der Darstellung der 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure angegeben ist. Das Ende der Oxydation läßt sich leicht daran erkennen, daß eine Probe des Reaktionsgemisches in viel Wasser gegossen dieses nicht mehr durch abgeschiedenes Chlorpyrazol milchig trübt, sondern eine braune zähe klebrige Masse ausscheidet.

Die nach längerem Stehen durch Eingießen des gesamten Reaktionsgemisches in Wasser abgeschiedene Säure wird gepulvert, anhaltend mit Wasser gewaschen und dann wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 30 Proz. der berechneten.

Da in dem ursprünglichen Chlorpyrazol 3-Methyle enthalten waren, mußte festgestellt werden, wie viele derselben zu Carboxyl oxydiert waren. Es wurden daher außer Analysen verschiedene Titrations ausgeführt, um die Basizität der Säure zu ermitteln.

0,1860 g gaben 0,3488 CO<sub>2</sub> und 0,0586 H<sub>2</sub>O.

0,1541 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 18° und 734 mm Druck.

0,1996 g „ 0,0998 AgCl.

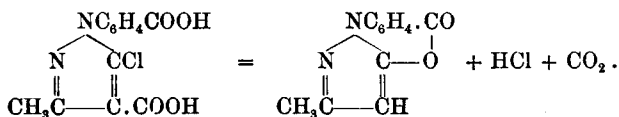
I. 0,0731 g brauchten 5,20 ccm <sup>10</sup>/<sub>N</sub>-Kalilauge zur Sättigung.

II. 0,0731 g „ 5,25 „ <sup>10</sup>/<sub>N</sub>- „ „ „

		Ber.		
	Mono-	Di-	Tricarbonsäure	Gef.
	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cl	
C	57,48	51,33	46,37	51,14
H	4,39	3,20	2,23	3,50
N	11,17	9,98	9,01	9,99
Cl	14,11	12,65	11,43	12,36
				I II
KOH	22,35	39,92	54,10	39,80 40,17

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, daß eine zwei-

basische Säure von der Zusammensetzung  $C_{12}H_9N_2O_4Cl$  vorlag. Da nach den früheren Erfahrungen bei der Oxydation des 1-o-Tolylmethylchlorpyrazols das Methyl des Tolyrestes durch die Chromsäure immer oxydiert wird, konnte es sich nur noch darum handeln ob ein Methyl in 3- oder 4-Stellung in die Carboxylgruppe übergeführt war. Auch hier erschien es nach den Erfahrungen bei der Oxydation des 1-Phenyl-3,4-dimethylchlorpyrazols<sup>1)</sup> von vornherein wahrscheinlich, daß eine 4-Carboxylverbindung vorlag. Bewiesen wurde dies dadurch, daß bei der Destillation der Säure unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlensäure das 3-Methylpyrazoisocumarazon vom Schmelzp. 110° entstand:



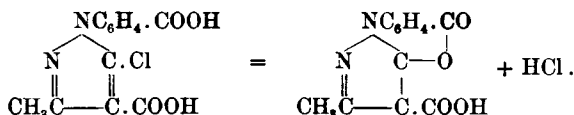
Die 1-Phenyl-3-methyl-4-carboxyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure bildet feine weiße Nadeln, schmilzt bei 226° unter Zersetzung und ist in Alkohol und in Eisessig, nicht in Wasser löslich. Wird die konz. alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid versetzt, so tritt keine Farbenveränderung ein, wie dies bei der 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-o-carbonsäure der Fall ist. Da die Säure in 4-Stellung eine elektronegative Gruppe enthält, so konnte das Chloratom in 5-Stellung leicht ersetzbar sein, wie das bei dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol oder bei dem 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol der Fall ist.<sup>2)</sup> Dahingehende Versuche ergaben jedoch, daß das Chloratom, weder beim Behandeln der Säure mit Schwefelkalium noch mit Thiophenol ersetzbar war.

Zur Darstellung der 3-Methylpyrazoisocumarazon-

<sup>1)</sup> A. Michaelis, Voß und Greiss, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2618 (1900).

<sup>2)</sup> A. Michaelis, diese Annalen **338**, 185 (1905). Michaelis und Bender, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 523 (1903). Diese Annalen **361**, 283 (1908).

4-carbonsäure mußte nun aus dieser Säure Salzsäure abgespalten werden, ohne daß sie zugleich Kohlensäure verlor:



Um die Bedingungen hierfür festzustellen, wurde die Säure im Ölbad in einem Kölbchen mit seitlichem Ansatz erhitzt, das mit drei Waschflaschen in Verbindung stand, von denen die beiden ersten mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung, die letzte Barytwasser enthielt. Es ergab sich dann, daß unter einem Druck von 16 mm bei 171° sich Salzsäure, bei 201° Kohlensäure entwickelte, während die Zersetzungstemperaturen unter gewöhnlichem Drucke bei 210—212 und 226—230° lagen. Zugleich bemerkte man, daß sich die Säure bei der Salzsäureabspaltung rotbraun färbte, während sie bei der Kohlensäureabspaltung eine ganz dunkle Färbung annahm. Es mußte also durch vorsichtiges Erhitzen der Dicarbonsäure möglich sein, zuerst die Salzsäure abzuspalten. Nach langen Versuchen ergab sich folgende einfache Methode als die beste:

Man bringt die vollkommen trockne Säure in ein weites Becherglas, so daß der Boden nur mit einer ganz dünnen Schicht von Säure bedeckt ist, und erhitzt den Boden mit freier Flamme sehr vorsichtig und gleichmäßig bis zu dem Punkt, wo der Körper gerade eine dunkel gelbrote Farbe anzunehmen beginnt. Bei einiger Übung kann man den Endpunkt leicht erkennen. Dann zieht man die gelbrote Masse mit einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und Alkohol aus, wobei ein gelber vollkommen halogenfreier Körper vom Schmelzp. 222° hinterbleibt, während die entstandenen harzigen Produkte und unveränderte Säure in Lösung gehen. Der Rückstand, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, wird aus viel siedendem Essigäther umkrystallisiert. Die

Ausbeute hängt wesentlich von dem richtigen und gleichmäßigen Erhitzen der Dicarbonsäure ab und beträgt im Höchstfall 54 Proz.

0,1510 g gaben 0,3291 CO<sub>2</sub> und 0,0440 H<sub>2</sub>O.

0,1241 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

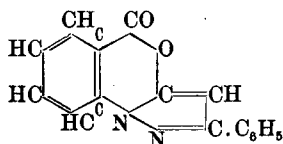
	Ber.	Gef.
C	59,01	59,44
H	3,27	3,23
N	11,47	11,58

Die 3-Methylpyrazoisocumarazon-4-carbonsäure bildet feine gelbweiße Nadeln, schmilzt bei 224° unter Zersetzung und löst sich am besten in Essigester und wäßrigen Alkalien. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Säure aus der alkalischen Lösung nicht wieder aus. Versetzt man eine solche Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid, so färbt sie sich braun bis kirschrot. Beim Erhitzen geht die Säure unter Abspaltung von Kohlensäure in das 3-Methylpyrazoisocumarazon über und liefert beim Behandeln mit Anilin Ammoniak usw. dieselben Derivate wie diese Verbindung.

#### 4. Über das 3-Phenylpyrazoisocumarazon und dessen Derivate.

(Bearbeitet von Julius Leo.<sup>1)</sup>)

##### 3-Phenylpyrazoisocumarazon,



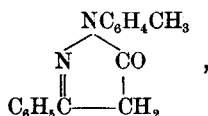
Auch diese Verbindung läßt sich nach zwei Methoden darstellen: entweder aus dem 1-o-Tolyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol, indem man dies zu der entsprechenden o-Carbonsäure oxydiert, oder durch Kondensation von Benzoylessigester mit o-Hydrazinbenzoesäure. Während aber letztere Methode bei der 3-Methylverbindung nur eine

<sup>1)</sup> Siehe Note 1, S. 39.

Bildungsweise war, ist sie hier die letzte Darstellungsmethode.

1. Darstellung durch Erhitzen  
der 1,3-Diphenyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure.

Als Ausgangsmaterial diente hier das noch nicht bekannte 1-o-Tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon



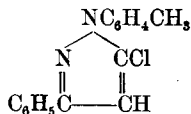
das durch Erhitzen äquivalenter Mengen von o-Tolylhydrazin und Benzoylessigester auf dem Wasserbade erhalten wurde. Das entstandene vollkommene klare, dickflüssige Öl ging beim Eingießen in Äther in ein Krystallpulver über, das mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1441 g gaben 0,4064 CO<sub>2</sub> und 0,0748 H<sub>2</sub>O.

0,1524 g „ 14,5 cem Stickgas bei 12° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	76,80	76,91
H	5,60	5,77
N	11,20	11,82

Das Pyrazolon bildet weiße glänzende Blättchen, schmilzt bei 191° und ist in Alkohol ziemlich leicht, in Äther und in Wasser nicht löslich. Zur Überführung in das 1-o-Tolyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol



wurden 25 g desselben mit 50 g Phosphoroxychlorid 18 Stunden auf 150° erhitzt und das Chlorpyrazol in bekannter Weise mit Äther ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf übergetrieben, was allerdings langsam vonstatten geht.

0,1812 g gaben 0,4744 CO<sub>2</sub> und 0,0821 H<sub>2</sub>O.

0,1531 g „ 13,9 cem Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

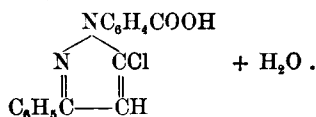
0,1718 g „ 0,0936 AgCl.



	Ber.	Gef.
C	71,50	71,42
H	4,85	5,03
N	10,42	10,54
Cl	13,23	13,47

Das 1-o-Tolyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol bildet eine weiße krystallinische Masse, schmilzt bei 46° und löst sich leicht in Alkohol und in Äther.

1,3-Diphenyl-5-chlorpyrazol-o-carbonsäure,



Die Oxydation des Chlorpyrazols wurde ganz wie bei der Methylverbindung angegeben in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure ausgeführt. Nach Beendigung derselben wurde das Ganze 3—4 Stunden sich selbst überlassen und dann das Reaktionsprodukt in die vierfache Menge kalten Wassers gegossen. Es schied sich dabei ein bräunliches Öl aus, das jedoch bald in eine zähe klebrige Masse überging, die nach 24 Stunden fest und krystallinisch wurde. Sie wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert, dann nochmals mit Wasser gewaschen und in Natronlauge gelöst, wobei etwas unverändertes Chlorpyrazol zurückblieb, das durch Ausschütteln mit Äther entfernt wurde. Die Säure wurde dann durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällt und wiederholt aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Die Krystalle enthielten 1 Mol. H<sub>2</sub>O, das bei 100° entwich.

0,1521 g verloren bei 100° 0,0092 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
H <sub>2</sub> O	5,68	6,04
0,1661 g wasserfreie Substanz gaben	0,3910 CO <sub>2</sub> und 0,0517 H <sub>2</sub> O.	
0,1002 g	„ „ „	0,0486 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	64,32	64,20
H	3,68	3,46
Cl	11,89	11,99

Die Säure bildet dicke weiße Prismen, schmilzt bei  $239^{\circ}$  unter Braunfärbung und ist leicht in Alkohol, Äther, Essigsäure, heißem Wasser, nicht im kaltem löslich. Versetzt man die alkalische Lösung derselben mit Salzsäure, so wird die Säure ausgefällt, löst sich aber im Überschuß der Salzsäure. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Säure nicht reduziert, auch verursacht Eisenchlorid mit der konz. alkoholischen Lösung keine Färbung. Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, so gibt sie Salzsäure ab, indem sich das 3-Phenylpyrazoisocumarazon bildet.

Zur Darstellung des letzteren destilliert man die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Säure bei gewöhnlichem Druck in einem Anschützkolben mit weitem Ansatz, wobei sich in diesem eine dicke gelbe, ölige Masse kondensiert, die bei längerem Stehen fest und dann durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig oder Essigäther gereinigt wird.

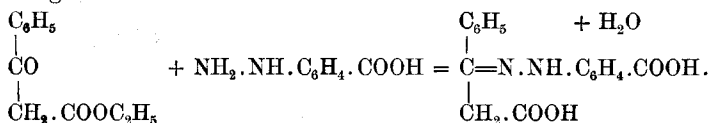
0,1632 g gaben 0,4401  $\text{CO}_2$  und 0,0600  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1981 g „ 18,1 cem Stickgas bei  $15^{\circ}$  und 758 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gef.
C	73,28	73,54
H	3,81	4,08
N	10,68	10,67

## 2. Darstellung durch Kondensation von Benzoylessigester und o-Hydrazinbenzoesäure.

Erwärmt man ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von frisch dargestellter o-Hydrazinbenzoesäure und Benzoylessigester einige Zeit auf dem Wasserbade, so verflüssigt sich dasselbe zuerst, indem es sich rotbraun färbt und erstarrt dann völlig zu einer gelbroten Masse. Dieselbe geht beim Waschen mit Äther in ein gelbes Pulver über, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol das reine Carbonylphenylhydrazon des Benzoylessigesters liefert:



0,1670 g gaben 0,4074 CO<sub>2</sub> und 0,0876 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	66,25	66,53
H	5,52	5,83

Das Hydrazon bildet feine gelbe Nadeln, schmilzt bei 166—167° und löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform. Es löst sich auch in wäßrigen Alkalien, nicht aber in verdünnten Säuren. Durch Erhitzen oder durch Kochen mit Eisessig geht es unter Abspaltung von Alkohol leicht in das 3-Phenylpyrazoisocumarazon über.

Nach der ersten Methode wird das Hydrazon in kleinen Portionen in einem weiten Reagensglase vorsichtig über freier Flamme erhitzt, bis eine gleichmäßige, flüssige Masse entstanden ist und keine Alkoholdämpfe mehr entweichen. Die nach dem Erkalten erhaltene, krystallisierte rötlichbraune Masse wird zur Entfernung von Nebenprodukten und unverändertem Hydrazon mit absolutem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

0,1580 g gaben 0,4229 CO<sub>2</sub> und 0,0559 H<sub>2</sub>O.

0,1324 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	73,28	72,99
H	3,81	3,93
N	10,68	10,80

Nach der zweiten Methode erhält man das 3-Phenylpyrazoisocumarazon direkt krystallinisch, indem man das Hydrazon längere Zeit mit Eisessig am Rückflußkühler kocht und die erkaltete Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser verdünnt. Bei längerem Stehen krystallisiert dann das Cumarazon in feinen, seidenglänzenden, weißen Nadeln aus.

Zur Darstellung größerer Mengen des 3-Phenylpyrazoisocumarazons ist es aber nicht nötig, zuerst das Hydrazon darzustellen, sondern man kann die Kondensation des Benzoylessigesters mit der Hydrazinbenzoesäure gleich bis zu dem Cumarazon weiterführen.

Es wurden zu diesem Zweck genau molekulare Mengen der ganz trocknen Hydrazinbenzoesäure und

Benzoylessigester gemischt und je 5 g dieses Gemisches über freier Flamme bis zum Aufhören des dabei auftretenden Aufschäumens vorsichtig erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse, wenn der Prozeß richtig verlaufen ist, zu einem braunen Krystallbrei, der mit verdünntem Alkohol ausgekocht wird. Es hinterbleibt dann ein gelblichweißes krystallinisches Pulver, das nach dem Trocknen bei  $198^{\circ}$  schmilzt und fast reines 3-Phenylpyrazoisocumarazon darstellt. Es kann ohne weiteres zur Darstellung von Derivaten dieser Verbindung benutzt werden. Ganz rein erhält man es durch Umkrystallisieren aus siedendem Essigäther oder Eisessig. Die Ausbeute beträgt 60—70 Proz. der Theorie. Es gelang auch aus dem Anhydrid der Hydrazinbenzoesäure und Benzoylessigester das Cumarazon, wenn auch etwas schwieriger, darzustellen, während diese Methode, wie schon oben angegeben, unter Anwendung von Acetessigester zur Darstellung des 3-Methylpyrazoisocumarazons versagte.

0,1524 g gaben 0,4090  $\text{CO}_2$  und 0,0488  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1690 g „ 15,55 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 768 mm Druck.

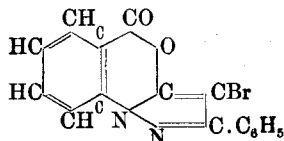
	Ber.	Gef.
C	73,28	73,19
H	3,81	3,55
N	10,08	10,75

Das 3-Phenylpyrazoisocumarazon bildet feine weißglänzende Nadeln, schmilzt bei  $199^{\circ}$  und läßt sich bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimieren. Es ist in kaltem Alkohol fast nicht, in heißem schwer, ebenso auch in Äther löslich, leichter in Eisessig und heißem Essigäther. In Wasser oder wäßrigen kohlensauren Alkalien löst es sich nicht, in Natronlauge beim Erwärmen unter Bildung des Natriumsalzes der Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure, die auf Zusatz von Salzsäure ausfällt. In konz. Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisen-

chlorid nicht gefärbt. Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Während das 3-Methylpyrazoisocumarazon in drei verschiedenen Modifikationen existiert, konnten solche bei der 3-Phenylverbindung bis jetzt nicht mit Sicherheit beobachtet werden.<sup>1)</sup>

*3-Phenyl-4-brompyrazoisocumarazon,*



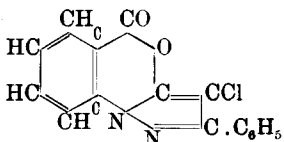
Versetzt man eine Eisessiglösung des 3-Phenylcumarazons mit Brom, so verschwindet anfangs die Farbe desselben sofort. Es wurde ein Überschuß von Brom (2 Molgew.) angewandt, die dann braun gefärbte Lösung mit Wasser verdünnt und die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet, wobei sich allmählich braune glänzende Kryställchen ausschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie ergaben sich als die reine Monobromverbindung:

0,1130 g gaben nach Carius 0,0627 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	23,46	23,61

Die Verbindung bildet weiße glänzende Nadeln, schmilzt bei 187° und löst sich leicht in Alkohol, Äther usw. beim längeren Erwärmen auch in Natronlauge.

*3-Phenyl-4-chlorpyrazoisocumarazon,*



Diese Verbindung wurde bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die 1,3-Diphenylpyrazolon-o-car-

<sup>1)</sup> Über die Existenz solcher Modifikationen vgl. die Dissertation des Herrn Leo S. 101 u. 102.

bonsäure erhalten, indem diese mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im Reagensglase über freier Flamme erhitzt wurde. Unter heftiger Salzsäureentwicklung verflüssigte sich hierbei das Gemisch, um beim Erkalten wieder zu einer Krystallmasse zu erstarren. Dieselbe wurde erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser behandelt und der Rückstand aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

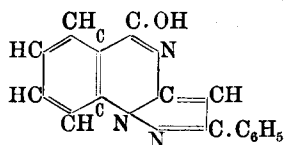
0,1456 g gaben nach Carius 0,0701 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,97	11,90

Das *3-Phenyl-4-chlorpyrazoisocumarazon* bildet feine weiße Nadeln, schmilzt bei  $170^{\circ}$  und ist bei höherer Temperatur unzersetzt sublimierbar. Gegen Lösungsmittel verhält er sich ähnlich wie die Bromverbindung.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure tritt also gleichzeitig Chlorierung in 4-Stellung und Anhydridbildung ein.

*3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolin*  
(*3-Phenyl-6-imidopyrazoisocumarazon*),



Die Verbindung wird erhalten, indem man das Phenylpyrazoisocumarazon mit dem fünffachen Volumen konz. wäßrigen Ammoniaks, das mit einigen Kubikzentimetern Alkohol versetzt ist, 16 Stunden lang auf  $136^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr teils zentimeterlange gelbliche Nadeln, teils eine fest zusammengeballte fein krystallinische Masse von violett-roter Farbe ausgeschieden, die von der anfangs gelben ammoniakalischen Flüssigkeit abfiltriert wurde, welche sich bei der Berührung mit der Luft fast momentan blau, dann violett und zuletzt grün färbte. Die Krystalle wurden zuerst aus Eisessig, und, da sie dann noch röt-

lich gefärbt waren, nochmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die zurückbleibende harzige Masse wie oben angegeben behandelt.

0,1418 g gaben 0,3840 CO<sub>2</sub> und 0,0530 H<sub>2</sub>O.

0,1607 g „ 23 ccm Stickgas bei 18° und 733 mm Druck.

	Ber.	Gef.
<b>C</b>	73,56	73,85
<b>H</b>	4,22	4,15
<b>N</b>	16,09	15,94

Das 3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolin bildet schneeweiße verfilzte Nadelchen, schmilzt bei 315° und ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig. Es ist schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, nicht in Wasser und wäßrigen kohlensauren Alkalien. In ätzenden Alkalien, auch in Ammoniak löst es sich beim Erwärmen, indem ein cumarinartiger Geruch auftritt. Die Lösung färbt sich an der Luft blaugrün, Säuren fällen aus ihr wieder die weiße Verbindung. Durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung wird sie nicht reduziert.

**Kaliumsalz**, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>OK. Das 3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolin wurde in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst, die Lösung etwas eingedampft und nach dem Erkalten mit Äther überschichtet. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das Kaliumsalz krystallinisch aus.

0,1214 g gaben 0,0352 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Ber.	Gef.
<b>K</b>	13,04	12,98

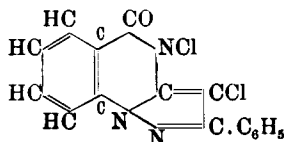
**Silbersalz**, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>OAg. Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung des Oxypyrazochinazolins in Ammoniakflüssigkeit, die mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt ist, beim Verdunsten im Vakuumexsiccator in feinen weißen Nadelchen aus.

0,1208 g gaben 0,0358 Ag.

	Ber.	Gef.
<b>Ag</b>	29,34	29,64

Das Salz verändert sich am Licht und an der Luft leicht.

*3-Phenyl-4-chlor-6-chlorimidopyrazoisocumarazon,*



Mit unterchlorigsaurem Natrium reagiert das 3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolin in der Imidocumarazonform, indem die oben angeführte Verbindung entsteht. Zur Darstellung derselben wurde eine auf 40—50° erwärmte Lösung von 1 g des Imidopyrazoisocumarazons in Eisessig nach und nach unter Umschütteln mit 250 g einer 10 prozentigen Natriumhypochloridlösung versetzt und heftig geschüttelt. Unter Gelbfärbung der Flüssigkeit schieden sich dabei feine gelbe Nadeln aus, welche abfiltriert, erst mit Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wurden.

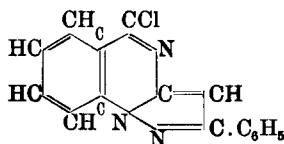
0,1340 g gaben 0,2875 CO<sub>2</sub> und 0,0851 H<sub>2</sub>O.

0,1243 g „ 0,1065 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	58,18	58,51
H	2,72	2,90
Cl	21,51	21,19

Die Verbindung bildet feine, seidenglänzende, gelbe Nadeln, schmilzt zwischen 243 und 248° und ist leicht zersetzbar. In Alkohol, Äther, Eisessig ist sie leicht löslich.

*3-Phenyl-7-chlorpyrazochinazolin,*



2 g des 3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolins wurden mit 50 g Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr 12 Stunden



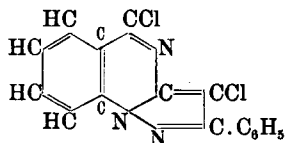
lang auf 110° erhitzt, der flüssige Rohrinhalt, in dem nur wenige gelbliche Krystalle ausgeschieden waren, auf Eiswasser gegossen und die Flüssigkeit, in der sich ein anfangs ölig, bald erstarrender Körper ausschied, nach dem Neutralisieren mit Soda mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers aus der carminrot gefärbten Lösung hinterblieb eine rotbraune Masse, die getrocknet, gepulvert und zuerst mit Wasser, dann mit Natronlauge ausgezogen wurde, um unverändertes Oxy-pyrazochinazolin zu entfernen. Der Rückstand wurde aus einem Gemisch von Essigäther und Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Ausbeute 40 Proz. der Theorie.

0,1628 g gaben 20,65 ccm Stickgas bei 14° und 754 mm Druck.  
0,1486 g „ 0,0764 AgCl.

	Ber.	Gef.
N	15,00	14,80
Cl	12,70	12,71

Das 3-Phenyl-7-chlorpyrazochinazolin ist ein sehr beständiger Körper. Er bildet gelblichweiße, glänzende Nadeln, schmilzt bei 145° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigäther, nicht in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien. Von heißer konz. Salzsäure wird er gelöst; durch Wasser wird dann aber nicht das Chlor-, sondern das Oxy-pyrazochinazolin gefällt, so daß also das Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird. Die Verbindung wird daher auch durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor nicht zu dem 3-Phenylpyrazochinazolin reduziert, sondern in das Oxychinazolin übergeführt.

*3-Phenyl-4,7-dichlorpyrazochinazolin,*



Läßt man auf das 3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolin statt Phosphoroxychlorid Phosphorpentachlorid einwirken,

so wird nicht allein die Hydroxylgruppe, sondern auch ein Wasserstoffatom in 4-Stellung durch Chlor ersetzt. Das Oxyppirazochinazolin wurde mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in einer Reibschale gemischt und das Ganze in einem Reagensglas über freier Flamme kurze Zeit zum Schmelzen erhitzt. Die nach dem Erkalten wieder erstarrte gelbgrüne Masse wurde zuerst mit Eiswasser, dann mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gewaschen, getrocknet und aus siedendem Essigester umkrystallisiert.

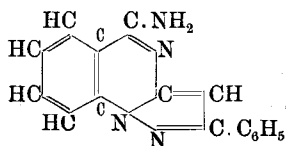
0,1364 g gaben 0,3071  $\text{CO}_2$  und 0,0382  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1802 g „ 0,1634  $\text{AgCl}$ .

	Ber.	Gef.
C	61,14	61,40
H	2,89	3,11
Cl	22,61	22,43

Die Verbindung bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei  $160^\circ$  und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigester, nicht in Wasser.

### 3-Phenyl-7-amidopyrazochinazolin,



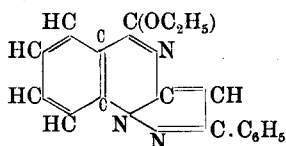
Das Chloratom in dem 3-Phenyl-7-chlorpyrazochinazolin ist leicht ersetzbar, so daß man daraus leicht die 7-Amido- und 7-Oxäthylverbindung erhalten kann. Zur Darstellung der ersteren wurde je 1 g des 7-Chlorpyrazochinazolins mit 5 ccm Ammoniak und 1 ccm absolutem Alkohol im Einschmelzrohr längere Zeit auf  $130\text{--}140^\circ$  erhitzt. Die beim Erkalten des Rohres in demselben ausgeschiedenen Nadelchen wurden ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Das ammoniakalische Filtrat, welches deutlich blau fluorescierte, wurde eingedampft und lieferte noch etwas derselben Verbindung.

0,1156 g gaben 21,5 ccm Stickgas bei 17° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	21,54	21,64

Das *Amidopyrazochinazolin* bildet weiße seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 215°, löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht in Wasser, verdünnten Säuren oder wäßrigen Alkalien, wohl aber in konz. Salzsäure. Die alkoholische Lösung zeigte deutlich blaue Fluoreszenz.

*3-Phenyl-7-oxäthylpyrazochinazolin,*



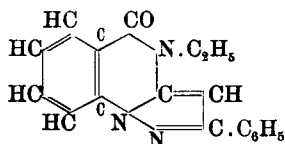
Die Verbindung wird leicht erhalten, indem man das *3-Phenyl-7-chlorpyrazochinazolin* mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Natriumäthylat einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt, von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und dann auf dem Wasserbade eindampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1366 g gaben 0,3733 CO<sub>2</sub> und 0,0658 H<sub>2</sub>O.

0,1436 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 16° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	74,74	74,53
H	5,30	5,35
N	14,53	14,73

Das *3-Phenyl-7-oxäthylpyrazochinazolin* bildet weiße glänzende Nadeln, die wie Glaswolle aussehen, schmilzt bei 136° und läßt sich bei hoher Temperatur unzersetzt sublimieren. Es ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird durch konz. Salzsäure glatt wieder in das *3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolin* übergeführt.

*3-Phenyl-6-äthylimidopyrazoisocumarazon,*

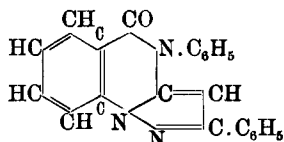
Die Verbindung, welche das Äthyl am Stickstoff gebunden enthält, wird erhalten, indem man das 3-Phenylpyrazoisocumarazon mit einem Überschuß von  $33\frac{1}{3}$  prozentiger käuflicher alkoholischer Äthylaminlösung 12 Stunden im Einschmelzrohr auf  $100-110^{\circ}$  erhitzt. Der Rohrinhalt, in dem schon Krystalle der Verbindung ausgeschieden sind, wird eingedampft und die zurückbleibende Masse erst aus heißem verdünnten Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1426 g gaben 0,3890  $\text{CO}_2$  und 0,0685  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1013 g „ 12,8 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	74,74	74,39
H	5,19	5,34
N	14,53	14,67

Die Verbindung bildet weiße, glänzende Nadeln, schmilzt bei  $171^{\circ}$  und löst sich leicht in Alkohol und in konz. Salzsäure.

*3-Phenyl-6-anilidopyrazoisocumarazon,*

Ebenso wie Äthylamin wirkt auch Anilin auf das 3-Phenylpyrazoisocumarazon ein, wenn man dasselbe mit dem 5fachen Volumen reinen Anilins im Einschmelzrohr 12 Stunden lang auf  $190-200^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Rohrinhalt, eine dickflüssige, gelbbraune Masse, in ein Becherglas und überläßt diese 24 Stunden lang sich selbst. Nach dieser Zeit hat sich

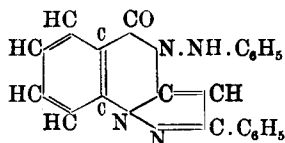
ein dunkler Krystallbrei am Boden abgeschieden, der mechanisch von der überstehenden öligen Masse getrennt, auf Tonplatten abgepreßt, mit Äther gewaschen und mehrmals aus Essigäther umkrystallisiert wurde.

0,1662 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	12,46	12,38

Das 3-Phenyl-6-anilidopyrazoisocumarazon bildet schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Prismen, schmilzt bei 211° und ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Essigäther, auch löslich in konz. Säuren.

3-Phenyl-6-phenylhydrazidopyrazoisocumarazon,

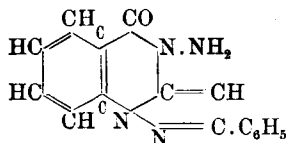


Der Körper wird wie die entsprechende 3-Methylverbindung durch Erhitzen des 3-Phenylpyrazoisocumarazons mit einem geringen Überschuß von Phenylhydrazin im offenen Gefäß erhalten. Es findet dabei unter Entwicklung von Wasserdampf eine ziemlich heftige Reaktion statt, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der mit absolutem Alkohol ausgezogen wird, wobei ein gelblichweißer Rückstand hinterbleibt, den man aus einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und Essigäther umkrystallisiert.

0,1582 g gaben 21,0 ccm Stickgas bei 10° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,90	15,98

Die Verbindung bildet gelbliche, glänzende Blättchen, schmilzt bei 248° und löst sich in Alkohol und Essigäther, wenig in Äther und Ligroin, auch nicht in verdünnten Säuren.

*3-Phenyl-6-hydrazidopyrazoisocumarazon,*

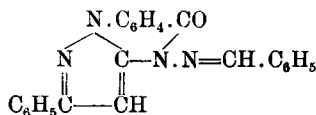
Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 2,8 g des Phenylpyrazoisocumarazons mit 2 g einer 50 prozentigen Hydrazinhydratlösung und 10 ccm absolutem Alkohol im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 140—150°. Nach dem Erkalten hat sich im Rohr eine große Menge Krystallblättchen ausgeschieden, die abfiltriert, ausgewaschen und aus einer Mischung von Essigäther und Eisessig umkrystallisiert wird. In sehr guter Ausbeute bildete sich auch diese Hydrazidoverbindung, als bei einem Versuch zur Darstellung des Semicarbazons der 1,3-Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure ein Gemisch dieser Säure und des Semicarbazides im Einschmelzrohr auf 130—135° erhitzt wurde.

0,1312 g gaben 0,3354 CO<sub>2</sub> und 0,0564 H<sub>2</sub>O.

0,1596 g „ 28,8 ccm Stickgas bei 19° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	69,56	69,71
H	4,34	4,78
N	20,28	20,86

Das Hydrazid bildet weiße, stark glänzende Blättchen, schmilzt bei 232° unter Zersetzung und Violettfärbung und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Es löst sich in Äther, Chloroform und Essigäther. Mit Aldehyden kondensiert es sich ebenso wie die entsprechende 3-Methylverbindung zu Hydrazone. Das *Benzylidenhydrazon*



erhält man entweder durch Erhitzen der Komponenten im Reagensglas und Ausziehen der beim Erkalten er-

starren Masse mit Äther oder indem man eine Eisessiglösung des Hydrazides mit Benzaldehyd kocht und das Ganze dann in Wasser gießt. Die erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert.

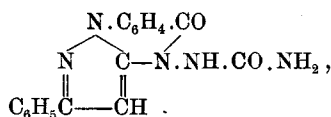
0,1432 g gaben 0,3826 CO<sub>2</sub> und 0,0670 H<sub>2</sub>O.

0,1104 g „ 13,8 cem Stickgas bei 17° und 754 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	72,25	72,86
H	4,72	4,71
N	14,65	14,38

Das Hydrazon bildet feine weiße Nadeln, schmilzt bei 185° und löst sich leicht in Alkohol, Äther usw., nicht in Wasser.

*3-Phenyl-6-semicarbazidopyrazoisocumarazon,*



ließ sich nur schwer erhalten. Auf das 3-Phenylpyrazoisocumarazon wirkt das Semicarbazid überhaupt nicht ein. Als ein Gemisch der 1,3-Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure, Natriumacetat und Semicarbazidchlorhydrat mit absolutem Alkohol zusammen im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt wurde, bildete sich neben freiem Ammoniak 3-Phenyl-7-oxypyrazochinazolin, und als ein ähnliches Gemisch 24 Stunden lang auf 130—135° erhitzt wurde, 3-Phenyl-6-hydrazidopyrazoisocumarazon (siehe oben). Beim dritten Versuch gelang es, kleine Mengen der Semicarbazidverbindung zu erhalten. Es wurden 1,5 g der Säure in 15 cem absolutem Alkohol suspendiert mit einer wäßrigen Lösung von 1,4 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,5 g Kaliumacetat 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt. Die in dem Rohr ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und dann wiederholt aus heißem Alkohol fraktioniert krystallisiert. Es

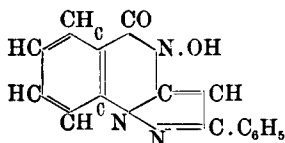
wurden so einerseits Krystalle der bei 198° schmelzenden unveränderten Carbonsäure und andererseits solche der hochschmelzenden Semicarbazidoverbindung erhalten:

0,1523 g gaben 29,1 ccm Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	21,94	22,40

Die Verbindung bildet weiße verfilzte Nadeln, schmilzt bei 325° unter Zersetzung und löst sich schwer in Alkohol, nicht in Äther und Chloroform.

*3-Phenyl-6-oximidopyrazoisocumarazon,*



Auch diese Verbindung ließ sich nur schwer erhalten. Beim Behandeln des 3-Phenylpyrazoisocumarazons mit Hydroxylamin fand gar keine Einwirkung statt. Es wurden daher gleiche Gewichtsteile der 1,3-Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure und salzsauren Hydroxylamins mit der entsprechenden Menge Kaliumacetat und absolutem Alkohol 5—6 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 170° erhitzt. Die nach dem Erkalten in dem Rohr ausgeschiedenen Krystalle wurden zur Entfernung anorganischer Substanzen mit heißem Wasser ausgezogen, der Rückstand getrocknet, mit heißem Essigäther ausgewaschen und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

0,1316 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 14° und 764 mm Druck.

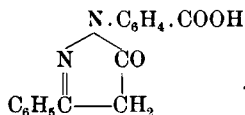
	Ber.	Gef.
N	15,16	15,49

Die Verbindung bildet weiße, glänzende Nadelchen, die sich leicht an der Luft violett färben, schmilzt bei 247° und ist in Alkohol, Äther, Eisessig schwer löslich. Auffallenderweise löst sich die Verbindung nicht in wäßrigen Alkalien.



**Aufspaltung des 3-Phenylpyrazoisocumarazons  
durch Alkalien.**

*1,3-Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure,*



Wie schon oben angeführt, erhält man diese Verbindung durch Lösen des 3-Phenylpyrazoisocumarazons in Alkali und Fällen der Lösung mit Salzsäure. Das Cumarazon löst sich in verdünnter heißer Natronlauge nur langsam mit gelbroter Farbe, indem dabei der Geruch nach Cumarin auftritt, schneller in konz. Kalilauge. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei die Säure je nach der Konzentration der Lösung ölig oder direkt krystallinisch ausfällt. Das ölige Produkt ballt sich zuerst zu einem harzartigen Klumpen zusammen und erstarrt dann. Es wird in heißem Alkohol gelöst und zu der erkalteten Lösung soviel Wasser hinzugefügt, bis die entstehende Trübung beim Umschütteln gerade noch verschwindet. Nach längerem Stehen scheidet sich dann die Säure in farblosen Krystallen aus.

0,1634 g gaben 0,4109 CO<sub>2</sub> und 0,0602 H<sub>2</sub>O.

0,1422 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	68,57	68,49
H	4,28	4,09
N	10,00	10,20

Die 1,3-Diphenylpyrazolon-o-carbonsäure bildet farblose oder weiße, glänzende, naphthalinähnliche Blättchen, sintert bei 189° und schmilzt unter Aufschäumen und Wasserabspaltung bei 197°. Sie ist in Alkohol, Äther usw. viel leichter löslich als das Anhydrid und löst sich auch in kohlensauren Alkalien, nicht in Wasser. Die alko-

holische Lösung wird zum Unterschied von der des Cumarazons durch Eisenchlorid tiefbraunrot gefärbt. Ebenso wie das Cumarazon reduziert die Säure ammoniakalische Silberlösung. Durch längeres Erhitzen bis zum Schmelzen oder durch Einwirkung wasserentziehender Mittel wie Schwefelsäure oder Chlorzink geht die Säure in das Cumarazon über.

**Bariumsalz**,  $(C_{16}H_{11}N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$ . Das Salz wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Bariumhydroxydes durch Kohlensäure und Verdunsten der Filtrate erhalten. Es bildet feine weiße, verfilzte Nadeln.

0,1201 g verloren bei  $100^\circ$  0,0086  $H_2O$ .

0,1422 g gaben 0,0442  $BaSO_4$ .

	Ber.	Gef.
$H_2O$	7,21	7,16
Ba	18,29	18,21

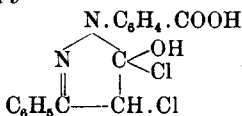
**Äthylester**,  $C_{16}H_{11}N_2O_2 \cdot OC_2H_5$ . Man erhält den Ester leicht, indem man eine Lösung von 1 g der Säure in 20—25 ccm wasserfreiem Alkohol mit 1,5 g konz. Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler kocht, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisiert. Der zuerst ölig abgeschiedene Ester erstarrt bald und wird zuerst aus Alkohol, dann aus einem Gemisch von Essigäther und Alkohol umkrystallisiert.

0,1368 g gaben 0,3532  $CO_2$  und 0,0654  $H_2O$ .

	Ber.	Gef.
C	70,13	70,41
H	5,19	5,31

Der Ester bildet weiße, glänzende Nadeln, schmilzt bei  $133^\circ$  und ist sehr leicht in Alkohol, Äther usw., nicht in kaltem, etwas in heißem Wasser löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet er Alkohol ab und geht in das Cumarazon über.

1,3-Diphenylpyrazolon-o-carbonsäuredichlorid,



Diese Verbindung, welche 2 At. Chlor mehr enthält, als die ursprüngliche Säure, entsteht durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natrium auf eine Eisessiglösung der Säure. Eine 10 prozentige Calciumhypochloridlösung wurde mit kohlensaurem Natrium umgesetzt und das Filtrat unter Umrühren in eine Lösung von 1,5 g Säure in Eisessig gegossen. Alsdann wurde das Gemisch andauernd 10 bis 15 Minuten lang heftig geschüttelt. Nach etwa 10 Minuten langem Stehen begann die Ausscheidung von feinen weißen Nadelchen, die sich schnell vermehrten und abgesogen, ausgewaschen und auf Ton im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. Die Verbindung läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren. Die Ausbeute betrug 1,4 g.

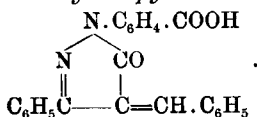
0,1420 g gaben 0,2840 CO<sub>2</sub> und 0,0427 H<sub>2</sub>O.

0,2251 g „ 0,1853 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	54,70	54,54
H	3,41	3,34
Cl	20,22	20,36

Die Verbindung schmilzt bei 208° unter Zersetzung und Abspaltung von Salzsäure, indem wahrscheinlich die 1,3-Diphenyl-4-chlorpyrazolon-o-carbonsäure entsteht. Sie ist leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, nicht in Wasser, leicht auch in wäßrigen Kohlensäuren oder ätzenden Alkalien. Aus der Lösung in Alkohol scheiden sich intensiv gelb gefärbte Krystalle aus, die bei 210 bis 211° schmelzen.

1,3-Diphenyl-4-benzylidenpyrazolon-o-carbonsäure,



Man erhält diesen Körper am besten durch fünfständiges Erhitzen gleicher Molekulargewichte der Säure

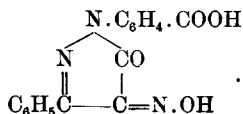
und von frisch destilliertem Benzaldehyd im Einschmelzrohr auf 170—180° und Behandeln des Rohrinhaltes, eine dunkelrotbraune ölige Masse, mit Äther. Es wurde so ein gelblichweißer pulveriger Körper erhalten, der auf Ton getrocknet und aus viel verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1230 g gaben 0,3390 CO<sub>2</sub> und 0,0476 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	75,00	75,16
H	4,54	4,30

Das Benzylidenpyrazolon bildet weiße, glänzende Krystalle und weicht dadurch von allen analogen Verbindungen ab, die sämtlich rot gefärbt sind. Es gilt daher von der Konstitution desselben das bei der entsprechenden 3-Methylverbindung Gesagte. Es schmilzt bei 241° und ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, nicht in Wasser. In wäßrigen Alkalien löst es sich erst beim Erhitzen und wird auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder ausgefällt.

*1,3-Diphenyl-4-isonitrosopyrazolon-o-carbonsäure,*



Die Isonitrosoverbindung der Säure erhält man leicht, indem man eine alkalische Lösung der Säure oder des Phenylpyrazoisocumarazons mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge von Natriumnitrit versetzt und das Gemisch unter guter Kühlung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure tropfen läßt. Der nach einiger Zeit zu Boden sinkende rote Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und entweder aus einem Gemisch von Essigäther und Alkohol oder aus heißem Wasser umkrystallisiert. Im letzteren Falle enthalten die Krystalle  $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>O.

0,1101 g verloren bei 100° 0,0029 H<sub>2</sub>O.

0,1294 g gaben 0,2874 CO<sub>2</sub> und 0,0446 H<sub>2</sub>O.

0,1824 g „ 20,0 ccm Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + ½ H<sub>2</sub>O Gef.

H<sub>2</sub>O 2,63 2,88

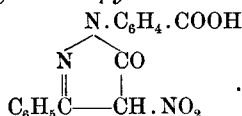
C 60,37 60,57

H 3,77 3,83

N 15,20 15,10

Die Isonitrosoverbindung bildet dicke scharlachrote Nadeln, schmilzt bei 213° und löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Eisessig, sowie in heißem Wasser mit gelber Farbe. Auch in wäßrigen Alkalien ist sie leicht löslich und wird durch Säure unverändert wieder gefällt.

1,3-Diphenyl-4-nitropyrazolon-o-carbonsäure,



Erwärmt man eine in der Kälte hergestellte Lösung der Säure in konz. Salpetersäure ganz wenig auf dem Wasserbade, bis gerade eine schwache Entwicklung von roten Dämpfen beginnt, und gießt dann die Lösung in viel Wasser, so scheidet sich diese Verbindung als rötlichgelbe Masse flockig ab, die abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und aus einer Mischung von Alkohol und Essigäther umkrystallisiert wird.

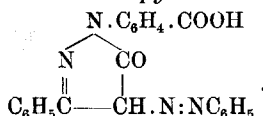
0,1243 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

Ber. Gef.

N 12,92 13,16

Die Nitroverbindung bildet glänzende ockergelbe Blättchen, schmilzt bei 268° unter Aufschäumen und löst sich schwer in Alkohol, Äther, Essigäther, leicht in wäßrigen Alkalien.

1,3-Diphenyl-4-azobenzolpyrazolon-o-carbonsäure,



Man erhält diese Verbindung entweder ganz analog der 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzolpyrazolon-o-carbonsäure

oder indem man eine Lösung der Säure in Eisessig mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid unter Kühlung versetzt und das Gemisch mit Natronlauge fast neutralisiert. Die Azoverbindung scheidet sich dann anfangs sehr voluminös aus, wird aber nach einiger Zeit dicht und krystallinisch und läßt sich dann gut absaugen und auswaschen. Sie wird auf Ton über Schwefelsäure getrocknet und zuerst zweimal aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1502 g gaben 0,3775  $\text{CO}_2$  und 0,0573  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1253 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 17° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	68,75	68,54
H	4,16	4,24
N	14,58	14,57

Die Azobenzolpyrazoloncarbonsäure krystallisiert in derben, glänzenden, rotleuchtenden Krystallen, schmilzt bei 225° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig mit gelber Farbe, nicht in Wasser.

In ganz analoger Weise läßt sich auch die *1,3-Diphenyl-4-azotoluolpyrazolon-o-carbonsäure*  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$  unter Anwendung von p-Diazotoluolchlorid erhalten. Sie bildet glänzende, orangerote Nadeln und schmilzt bei 194°.

0,1386 g gaben 0,3523  $\text{CO}_2$  und 0,0583  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1422 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	69,34	69,32
H	4,52	4,67
N	14,07	14,10

Einmal wurden beim Umkrystallisieren dieser Verbindung aus Essigäther Nadeln erhalten, die bei 277° schmolzen und gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Verbindung zeigten. Dieser isomere, vielleicht durch spontane Umlagerung gebildete Körper konnte aber auch bei oft wiederholten Versuchen nicht wieder erhalten werden.

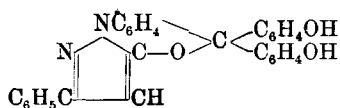
## Kondensationen der Pyrazoisocumarazone mit Phenol, Dimethylanilin und Resorcin.

Wie schon in der Einleitung angegeben, verhalten sich die Pyrazoisocumarazone gegen Phenol und gegen Dimethylanilin ähnlich wie Phthalsäureanhydrid, während mit Resorcin unter Mitwirkung von Chlorzink stickstofffreie Produkte von noch unbekannter Konstitution erhalten wurden.

### *3-Phenylpyrazoisocumaron und Phenol.*

2 g gepulvertes 3-Phenylpyrazoisocumaron wurden mit 8 g Phenol in einer Reibschale verrieben, dann mit ebensoviel gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und das Ganze im Ölbad 6—7 Stunden auf 160° erhitzt. Bald trat eine lebhafte Salzsäureentwicklung ein und es wurde eine anfangs dünnflüssige, später fest werdende Masse erhalten, deren zuerst dunkelviolette Farbe gegen Ende der Reaktion in braunrot überging. Das Rohprodukt wurde mit Wasser zerrieben, das überschüssige Phenol mit Wasserdämpfen überdestilliert und der Rückstand mit ganz verdünnter Natronlauge behandelt, worin sich das Kondensationsprodukt mit intensiv violetter Farbe löste. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, um Nebenprodukte zu entfernen, und die wäßrige Flüssigkeit mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuert. Es schied sich dabei ein bräunlicher voluminöser Körper aus, der mit Äther aufgenommen wurde und beim Verdunsten desselben als dunkle Masse hinterblieb. Durch Auflösen in Alkohol und Kochen der Lösung mit Tierkohle gereinigt hinterblieb diese Substanz beim Verdunsten des Alkohols als gelbbraunes amorphes Pulver, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Die Verbindung schmolz bei 120° und löste sich in Alkali mit intensiv roter Farbe, welche auf Zusatz von Säure unter Ausscheidung des ursprünglichen Körpers verschwand. Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die mit der wahrscheinlichen Formel



übereinstimmte.

0,1854 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 13° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{20}N_2O_3$	Gef.
N	6,50	6,05

### 3-Phenylpyrazoisocumarazon und Dimethylanilin.

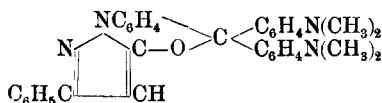
2,6 g des Isocumarazons (1 Molgew.) und ebensoviel Dimethylanilin (2 Molgew.) wurden mit 6 g Aluminiumchlorid 6 Stunden im Ölbad auf 140—150° erhitzt, wobei unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure eine graue, beim Erkalten zu einem spröden Klumpen erstarrende Masse entstand. Dieselbe wurde gepulvert, mit Alkohol ausgezogen und die beim Verdunsten der Lösung hinterbleibende graue harzige Masse wiederholt unter Anwendung von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch zuletzt eine völlig weiße, schön krystallinische Masse erhalten wurde.

0,1108 g gaben 0,3201  $CO_2$  und 0,0639  $H_2O$ .

0,1900 g „ 18,7 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{32}H_{30}N_4O$	Gef.
C	79,01	79,79
H	6,20	6,41
N	11,52	11,40

Danach ist in der Tat das Carboxylsauerstoffatom des 3-Phenylpyrazoisocumarazons durch zwei Dimethylanilinreste ersetzt, indem eine dem Dimethylanilinphthalein<sup>1)</sup> analoge Verbindung



entstanden ist.

Die Verbindung bildet weiße glänzende Blättchen,

<sup>1)</sup> O. Fischer, diese Annalen 206, 82 (1881).



schmilzt bei  $216^{\circ}$  und ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Essigäther, sehr schwer in Äther. Von Salzsäure wird sie mit gelber Farbe gelöst und durch Alkali unverändert wieder gefällt. Neben dieser farblosen Verbindung entsteht ein intensiv grün gefärbter Körper, der vielleicht eine dem Phthalgrün analoge Zusammensetzung besitzt.

*3-Methyl- und 3-Phenylpyrazoisocumarazon und Resorcin.*

1 Molgew. 3-Methylpyrazoisocumarazon wurde mit mit 2 Molgew. Resorcin und mit einem Überschuß von gepulvertem Chlorzink innig gemischt 6 Stunden im Ölbad auf  $160^{\circ}$  erhitzt. Das harzige dunkelrote Reaktionsprodukt wurde in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in mit Salzsäure versetztes Wasser gegossen, wobei sich eine zähe gelbbraune Masse ausschied, die aus Alkohol derbe, glänzende, gelbe Krystalle liefert, die beim nochmaligen Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblos wurden. Dieselben enthielten Krystallwasser und erwiesen sich als vollkommen stickstofffrei. Besondere Versuche ergaben, daß dieser Körper aus Resorcin und Chlorzink allein nicht entsteht.

I. 0,2659 g verloren bei  $105-110^{\circ}$  0,0283  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1630 g „ „  $105-110^{\circ}$  0,0168  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$	I	II
$\text{H}_2\text{O}$	10,05	10,06	10,03

I. 0,1384 g wasserfrei gaben 0,3532  $\text{CO}_2$  und 0,0578  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1060 g „ „ 0,2711  $\text{CO}_2$  „ 0,0454  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$	I	II
C	70,80	69,60	69,70
H	4,34	4,64	4,76

Die Verbindung hat danach annähernd die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sie bildet farblose, stark glänzende lichtbrechende Nadeln, schmilzt bei  $186-187^{\circ}$  und ist unter vermindertem Druck vollkommen unzersetzt destillierbar. Die alkalische Lösung des Körpers fluoresciert sehr

schön mit blauer Farbe, namentlich wenn man die Lösung stark verdünnt.

In analoger Weise wurde unter Anwendung des Phenylpyrazoisocumarazons ein Körper erhalten, der in hellgelben quadratischen Tafeln krystallisierte, ebenfalls stickstofffrei war und der Formel  $C_{19}H_{12}O_4$  annähernd entsprach.

- I. 0,1300 g gaben 0,3592  $CO_2$  und 0,0472  $H_2O$ .  
 II. 0,1294 g „ 0,3594  $CO_2$  „ 0,0512  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_4$	Gef.	
		I	II
C	75,00	75,35	75,74
H	3,95	4,03	4,39

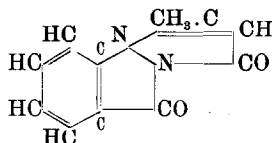
Die Verbindung schmilzt bei  $248^\circ$  und zeigt in alkalischer Lösung schön gelbgrüne Fluorescenz.

Die Konstitution dieser Verbindungen konnte noch nicht festgestellt werden.

## 5. Über das Benzo-5-methyl-bis-3-pyrazolon und die 1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazol-o-carbonsäure.

(Bearbeitet von Christoph Käding.<sup>1)</sup>)

### 1. Benzo-5-methyl-bis-3-pyrazolon,



Zur Gewinnung dieser Verbindung mußte zuvor die 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol-o-carbonsäure dargestellt werden, die ich durch Oxydation des von Behrens<sup>2)</sup> beschriebenen 1-o-Tolyl-5-methyl-3-chlorpyrazols erhielt. Diese Oxydation muß hier besonders vorsichtig ausgeführt werden, wenn man die Carbonsäure in einer einigermaßen guten Ausbeute erhalten will. Am besten löst man nicht mehr als 10 g des Chlorpyrazols in dem

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Rostock 1910.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **338**, 312 (1905).

zehnfachen Gewicht 80 prozentiger Schwefelsäure und läßt zu der mit einer Kältemischung gekühlten Lösung unter fortwährendem Umrühren allmählich eine Lösung von 30 g Chromsäure in 45 Tln. Wasser zufließen. Nachdem die ganze Menge zugesetzt ist, was etwa 2 Stunden erfordert, läßt man das Ganze anfangs noch in der Kältemischung, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt es zuletzt im Wasserbade zum Sieden, bis selbst beim Umschütteln eine Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten ist. Die tief dunkelgraue Lösung wird sodann in die drei- bis vierfache Menge Wasser gegossen und die nach 6 Stunden ausgeschiedene, anfangs harzige, später krystallinische Säure wiederholt aus 60 prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug im Maximum etwa  $\frac{1}{3}$  des angewandten Chlorpyrazols. Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100—105° verliert.

0,2638 g verloren bei 105° 0,0182 H<sub>2</sub>O.

0,1240 g gaben 0,2363 CO<sub>2</sub> und 0,0500 H<sub>2</sub>O.

0,1186 g „ 11,3 cem Stickgas bei 12° und 754 mm Druck.

0,2284 g „ 0,1256 AgCl.

	Ber.	Gef.
H <sub>2</sub> O	7,07	6,90
C	51,86	51,95
H	4,32	4,47
N	11,03	11,12
Cl	13,94	13,61

Die 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol-o-carbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl + H<sub>2</sub>O, krystallisiert in weißen Prismen, schmilzt wasserhaltig bei 79°, wasserfrei bei 111° und geht bei höherer Temperatur unter Ringschluß und Abspaltung von Salzsäure in das Benzomethyl-bis-3-pyrazolon über. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure, nicht in kaltem, etwas in kochendem Wasser.

Bariumsalz, (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>Ba + 5H<sub>2</sub>O, wird erhalten, indem man die Säure in Barytwasser löst, das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat eindampft. Es wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,2784 g verloren bei 105° 0,0374 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für 5H <sub>2</sub> O	Gef.
H <sub>2</sub> O	13,00	13,31

0,2410 g wasserfrei gaben 0,0916 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber.	Gef.
Ba	22,58	22,36

*Silbersalz*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl.Ag. Die Säure wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Sodalösung erwärmt, von der überschüssigen Säure abfiltriert und das Filtrat mit Silbernitratlösung versetzt. Das Silbersalz fiel dann als weißer Niederschlag aus, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wurde.

0,2356 g gaben 0,0974 AgCl.

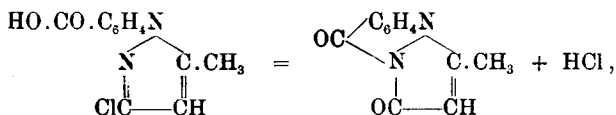
	Ber.	Gef.
Ag	31,49	31,11

*Äthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. In einem mit Rückflußkühler verbundenen großen Reagensglas wurden 2 g Säure mit absolutem Alkohol, dem 10 Proz. Schwefelsäure zugesetzt waren, 5 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Ganze in die zehnfache Menge Wasser gegossen, die Lösung mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des ätherischen Auszuges mit Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Der Ester ging dann bei 325° als fast farbloses, nicht erstarrendes Öl über.

0,2530 g gaben 0,1370 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	13,42	13,39

Um nun aus der 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazolo-carbonsäure das *Benzo-5-methyl-bis-3-pyrazolon* zu erhalten, wurde sie im luftverdünnten Raum erhitzt, wobei sich Salzsäure abspaltet, indem durch eine molekulare Verschiebung, wie in der Einleitung ausgeführt, das Carbonyl der Carboxylgruppe zu dem 2-Stickstoffatom, das Sauerstoffatom zu dem 3-Kohlenstoffatom tritt:



indem so das Anhydrid der 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure entsteht.

Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man die Säure in einem starkwandigen Reagensglas allmählich im Paraffinbad auf 190° unter einem Druck von 16 mm. Die Salzsäureabspaltung beginnt bei 160°, wird bei 180—190° stürmisch, so daß ein heftiges Aufkochen der geschmolzenen Säure stattfindet, und ist nach Verlauf von etwa ½ Stunde beendet, indem die kochende Flüssigkeit ganz plötzlich zu einer graubraunen Krystallmasse erstarrt. Diese, welche aus dem Anhydrid besteht, dem noch etwas Salzsäure und ölige Nebenprodukte anhaften, wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 60 prozentiger Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten. Die Ausbeute ist niemals quantitativ wie in der 5-Reihe und läßt vielfach zu wünschen übrig.

I. 0,1304 g gaben 0,3158 CO<sub>2</sub> und 0,0536 H<sub>2</sub>O.

0,1364 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 18,5° u. 771 mm Druck.

II. 0,1138 g „ 0,2750 CO<sub>2</sub> und 0,0450 H<sub>2</sub>O.

0,1468 g „ 17,0 ccm Stickgas bei 17° u. 772,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	66,00	66,04	65,90
H	4,00	4,60	4,39
N	14,00	13,98	13,66

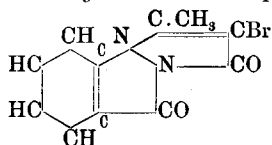
Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel ergab:

Substanz	Lösungsmittel	Gefrierpunkts- differenz	Mol.-Gew.
0,3776 g	15,60 g	0,99°	183
0,3550	17,49	0.83	185

Danach kommt also dem Körper das einfache Molekulargewicht 200 zu.

Das *Benzo-5-methyl-bis-3-pyrazolon* oder das *Anhydrid* der *1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure* bildet gelbe glänzende Blättchen, schmilzt bei  $265^{\circ}$  und löst sich leicht in warmer Essigsäure und in Phenol, in kochendem Alkohol und Chloroform und ist so gut wie unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Wasser. In Ammoniak und in Natronlauge ist es unter Salzbildung löslich. Die essigsäure Lösung zeigt, namentlich wenn sie mit Wasser verdünnt wird, eine starke blaugrüne Fluorescenz, während die Phenollösung und die alkalischen Lösungen farblos sind. Die Lösungen in Chloroform und Alkohol zeigen eine blaue Fluorescenz.

*Benzo-5-methyl-4-brom-bis-3-pyrazolon,*



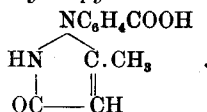
Versetzt man eine Eisessiglösung des Anhydrides mit einem Überschuß von Brom (2 Molgew.), so scheidet sich diese Verbindung nach einiger Zeit in braungelben Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt werden.

0,1951 g gaben 0,1308 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	28,67	28,49

Die 4-Bromverbindung bildet gelbe verfilzte, sammetweiche Nadeln, schmilzt bei  $233^{\circ}$  und löst sich leicht in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol. Diese Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, jedoch weniger stark als die Muttersubstanz.

*1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure,*



Die Säure wird erhalten, indem man eine Lösung des Anhydrides in Natronlauge mit Salzsäure genau

neutralisiert und das ausgeschiedene weiße Pulver aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert.

0,1304 g gaben 14,6 cem Stickgas bei 12° und 749 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	12,88	13,15

Die *Phenylmethyl-3-pyrazoloncarbonsäure* krystallisiert in weißen Blättchen, schmilzt bei 221° und löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Essigsäure, schwer in Äther, Chloroform, Wasser. Außer in wäßrigen Alkalien ist sie auch in verdünnter Salzsäure löslich. Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie leicht in das Benzo-5-methyl-bis-3-pyrazolon oder ihr Anhydrid über.

*Ammoniumsalz*,  $C_{11}H_9N_2O_3 \cdot NH_4$ , hinterbleibt beim Verdunsten einer Lösung der Säure in wäßrigem Ammoniak im Exsiccator und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1664 g gaben 26,5 cem Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,90	18,09

Das Salz bildet derbe weiße Prismen und schmilzt bei 260°. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

*Äthylester*,  $C_{11}H_9N_2O_3C_2H_5$ . Der Ester wird ganz analog dem der Phenylmethyl-3-chlorpyrazolon-o-carbonsäure erhalten und krystallisiert aus dem ätherischen Auszug in Nadeln.

0,1470 g gaben 15,1 cem Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	11,38	11,60

Er bildet weiße nadelförmige Prismen, schmilzt bei 160° und löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Ligroin oder in Wasser.

*Amid*,  $C_{11}H_9N_2O_2 \cdot NH_2$ . Wie schon in der Einleitung angegeben, lagern sich Ammoniak, Amin oder Hydrazin an das Benzo-5-methyl-bis-3-pyrazolon beim Erhitzen an, indem Amide oder Hydrazide der Phenylmethyl-3-pyrazolon-o-carbonsäure entstehen. Am schwierigsten ist das

Amid darzustellen, da es nur entsteht, wenn man das genannte Benzopyrazolon mit einem Überschuß von konz. wäßrigem Ammoniak im Einschmelzrohr auf  $210^{\circ}$  erhitzt, wobei die Röhren sehr leicht springen. Der braune flüssige Rohrinhalt wird zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert.

0,1502 g gaben 0,3372  $\text{CO}_2$  und 0,0694  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1020 g „ 16,8 ccm Stickgas bei  $12^{\circ}$  und 772 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	60,85	61,22
H	5,07	5,12
N	19,35	19,85

Das Amid bildet weiße Krystalle, schmilzt bei  $249^{\circ}$  und löst sich in heißem Alkohol und in Essigsäure, sehr schwer in Äther, Chloroform, Wasser. In wäßrigen Alkalien ist es als Pyrazolon leicht löslich.

*Anilid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ . Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Benzopyrazolon mit frisch destilliertem Anilin auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Nach etwa einer Stunde begannen sich Krystalle zu bilden und nach einer weiteren Stunde war die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Sie wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und die erhaltenen Krystalle nochmals aus einer Mischung von Benzol und Ligroin krystallisiert.

0,1779 g gaben 21,75 ccm Stickgas bei  $13^{\circ}$  und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,33	14,60

Das Anilid bildet weiße Krystalle, schmilzt bei  $161^{\circ}$  und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther und in Ligroin. Auch in Alkalien ist es löslich.

*Phenylhydrazid*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Das Phenylhydrazin wirkt leichter als das Anilin auf das Benzopyrazolon ein, so daß man das Gemisch beider auf dem Wasserbade nicht so lange zu erhitzen braucht. Die bei dem Erhitzen noch flüssige Masse scheidet beim



Erkalten Krystalle aus, die erst mit Äther gewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisiert werden. Man kann sie auch durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Kochen der Lösung mit Tierkohle und vorsichtiges Neutralisieren mit Alkali reinigen.

0,1190 g gaben 19,1 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,18	18,33

Das Phenylhydrazid krystallisiert in weißen Blättchen, schmilzt bei 218° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Anilid.

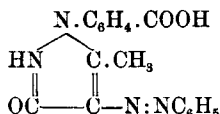
*Hydrazid*,  $C_6H_5NO.NC_6H_4CONH.NH_2$ . Diese Verbindung wird ganz analog der vorhergehenden unter Anwendung von 50 prozentiger Hydrazinhydratlösung erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1328 g gaben 27,3 ccm Stickgas bei 15° und 752 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	24,13	23,85

Das Hydrazid bildet gut ausgebildete farblose Krystalle, schmilzt bei 253° und ist leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, wäßrigen Alkalien, schwer in Äther, Chloroform, Ligroin.

*1-Phenyl-5-methyl-4-azobenzol-3-pyrazolon-o-carbonsäure,*



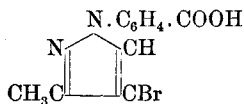
Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine mit Eis gekühlte Lösung der Phenylmethyl-pyrazolon-o-carbonsäure in Natronlauge mit der berechneten Menge von wäßrigem Diazobenzolchlorid und übersättigt nach einiger Zeit mit Essigsäure. Der ausgeschiedene gelbbraune Körper wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1824 g gaben 27 ccm Stickgas bei 10,5° und 757 mm Druck.

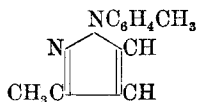
	Ber.	Gef.
N	17,40	17,61

Die Verbindung krystallisiert in gelbbraunen Blättchen, schmilzt bei  $210^{\circ}$  und löst sich leicht in Alkohol, Essigsäure, wäßrigen Alkalien, nicht in Wasser, Äther, Benzol. Die alkoholische Lösung ist intensiv blutrot gefärbt und verhält sich wie ein Farbstoff.

2. 1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazol-o-carbonsäure,



Wie in den vorhergehenden Abhandlungen ausgeführt, hatte sich ergeben, daß sowohl die 1-Phenylmethyl-5- und 3-chlorpyrazol-o-carbonsäure beim Erhitzen Salzsäure abspalten, indem eigentümlich konstituierte, sehr reaktionsfähige Körper entstanden. Es war deshalb von Interesse festzustellen, wie sich eine solche o-Carbonsäure verhalten würde, bei der das Halogen in 4-Stellung sich befindet. Zu diesem Zwecke wurde obige Säure dargestellt. Ich ging dabei von dem zuerst von Karl Steck<sup>1)</sup> beschriebenen 1-o-Tolyl-3-methylpyrazol



aus, das dieser durch Reduktion des entsprechenden 5-Pyrazolons mit Phosphorpentasulfid nach der Methode von Anderocci<sup>2)</sup> erhielt. Da diese Reaktion aber keine besonderen Ausbeuten ergab, wandte ich die von R. Störmer<sup>3)</sup> beschriebene Reduktionsmethode an, indem ich das 1,o-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Phosphortribromid und rotem Phosphor erhitze. Das so erhaltene Tolylmethylpyrazol ist aber immer etwas bromhaltig und wurde daher mehrmals mit Jodwasserstoffsäure und rotem

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Jena 1896.

<sup>2)</sup> Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 549 (1884).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3986 (1903); diese Annalen 352, 322 (1906).

Phosphor im Einschmelzrohr erhitzt. Es war dann ganz rein und siedete konstant bei 245°.

Diese Verbindung wurde nun zunächst in das *Tolyl-methyl-4-brompyrazol* übergeführt, indem die Eisessiglösung desselben mit der berechneten Menge von Brom versetzt wurde. Durch Zusatz von Wasser fällt das quantitativ entstandene Brompyrazol aus und wird durch Ausschütteln mit Äther und Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten.

0,2656 g gaben 0,1992 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	31,87	31,91

Das 4-Brompyrazol bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch und siedet unter 25 mm Druck bei 171°. Die Oxydation dieses Brompyrazols wurde in ähnlicher Weise wie oben bei der Oxydation der o-Tolylmethyl-3- und 5-chlorpyrazole angegeben durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung bewirkt und die erhaltene o-Carbonsäure aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1340 g gaben 0,0890 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	28,45	28,21

Die 1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazol-o-carbonsäure bildet weiße Prismen, schmilzt bei 194° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, nicht in Ligroin.

*Silbersalz*,  $C_{11}H_8N_2O_2BrAg$ , krystallisiert aus einer ammoniakalischen, mit Silbernitrat versetzten Lösung der Säure im Exsiccator neben Schwefelsäure in weißen Nadeln.

0,1548 g gaben 0,0750 AgBr.

	Ber.	Gef.
Ag	27,83	27,77

*Äthylester*,  $C_{11}H_8N_2O_2Br.C_2H_5$ , wird wie die oben beschriebenen Ester durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure erhalten und bildet ein bei 334° siedendes, angenehm riechendes farbloses Öl.

0,1830 g gaben 0,1106 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	25,89	25,68

Beim Erhitzen der Phenylmethyl-4-brompyrazol-o-carbonsäure spaltete sich weder unter gewöhnlichem noch unter vermindertem Druck Bromwasserstoffsäure ab. Auch beim Erhitzen des oben beschriebenen Silber-salzes bildete sich kein Bromsilber, bei Temperaturen, bei denen nicht völlige Zersetzung der organischen Substanz eintrat. Die Phenylmethylhalogenpyrazol-o-carbon-säuren spalten also nur Halogenwasserstoff ab, wenn das Halogen in 3- oder 5-Stellung steht.

---

## II. Über die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon- p- und m-carbonsäure;

von *A. Michaelis* und *Hans Horn*.<sup>1)</sup>

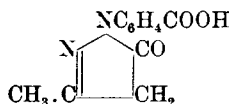
Nach den Resultaten der Untersuchung der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-o-carbonsäure, die in der vorhergehenden Abhandlung angegeben sind, war es von Interesse auch die Eigenschaften der isomeren p- und m-Carbonsäuren kennen zu lernen. Wir haben dieselben leicht durch Kondensation von Acetessigester mit p- und m-Hydrazinbenzoesäure erhalten und festgestellt, daß diese Säuren sich chemisch ganz analog den entsprechenden Phenylmethylpyrazolonen verhalten. Sie kondensieren sich leicht mit Benzaldehyd, salpetriger Säure, Diazobenzolchlorid und geben mit Phosphoroxychlorid Carbonsäuren der Chlorpyrazole, von denen die p-Verbindung schon umgekehrt durch Oxydation des 1-p-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazols von Michaelis und Sudendorf<sup>2)</sup> erhalten wurde. Dieselben spalten beim Erhitzen keine Salzsäure ab.

Der Schmelzpunkt der p-Carbonsäure (281°) ist am höchsten, dann folgt die der m-Verbindung (217°) und zuletzt die der o-Säure (195°). Dasselbe Verhältnis findet sich bei den meisten Derivaten:

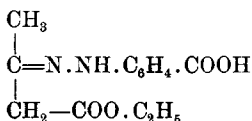
		p	m	o
Benzylidenverbindung . . .	Schmelzp.	266°	251°	243°
Isonitrosoverbindung . . .	„	253°	242°	200°
Azobenzolverbindung . . .	„	277°	243°	205°
Chlorpyrazolverbindung . . .	„	206°	165°	169°

<sup>1)</sup> Auszug aus einem Teil der Dissertation: Zur Kenntnis einiger Pyrazolidon- und Pyrazolonderivate von Hans Horn, Inaug.-Dissert. Rostock 1907.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2615 (1900).

*Phenylmethylpyrazolon-p-carbonsäure,*

Bringt man gleiche Gewichtsmengen p-Hydrazinbenzoesäure und Acetessigester zusammen, so verflüssigt sich die Masse sogleich unter Erwärmung, um nach kurzer Zeit wieder zu einer gelblichen krystallinischen Masse zu erstarren. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man gelbweiße Nadeln, die sich als *p*-Carbonylphenylhydrazon des Acetessigesters



ergaben.

0,1261 g gaben 0,2730 CO<sub>2</sub> und 0,0651 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	59,31	59,04
H	5,70	5,77

Das Hydrazon geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol sehr leicht in die *Pyrazoloncarbonsäure* über und hat deshalb auch den Schmelzpunkt dieser Verbindung. Es ist leicht in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser löslich, aus dem es sich in sehr feinen gelbweißen Nadeln ausscheidet.

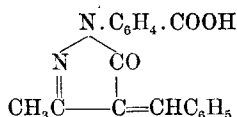
Zur Darstellung der Säure wird das Hydrazon, bzw. das Gemisch von Acetessigester und p-Hydrazin-carbonsäure, nachdem es wieder erstarrt ist, ohne weiteres so lange auf 150° erhitzt, als sich noch Alkohol abspaltet und die gebildete Pyrazoloncarbonsäure aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,1648 g gaben 0,3660 CO<sub>2</sub> und 0,0715 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	60,35	60,62
H	4,59	4,75

Die Säure bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 281° und ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, nicht in Wasser oder Äther, Chloroform. Auch in wäßrigen Alkalien löst sie sich leicht.

Die *Benzaldehydverbindung*



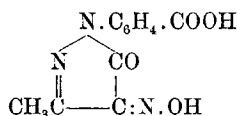
entsteht sehr leicht beim Erwärmen gleicher Molekulargewichte der Komponenten und wird durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eisessig rein erhalten.

0,0699 g gaben 5,5 cem Stickgas bei 21° und 763 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	9,17	9,08

Die Verbindung bildet dunkelrote Nadeln, schmilzt bei 266° und ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in wäßrigen Alkalien.

Die *Isonitrosoverbindung*



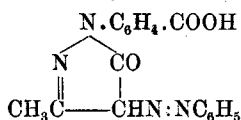
wird durch Versetzen der essigsauen Lösung der Pyrazoloncarbonsäure mit Natriumnitrit im Überschuß erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1683 g gaben 24,8 cem Stickgas bei 21° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,90	16,98

Der Körper bildet gelbe Nadeln, die sich bei 253° zersetzen, und löst sich in Alkohol und wäßrigen Alkalien, wenig in Äther.

Die *Azobenzolverbindung*



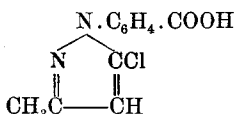
erhält man leicht durch Zusatz der entsprechenden Menge von Diazobenzolchloridlösung zu der Lösung der Carbonsäure in Eisessig und starkem Verdünnen mit Wasser.

0,0723 g gaben 10,9 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,42	17,22

Die Azoverbindung krystallisiert in feinen gelben Nadeln, die bei 277° schmelzen.

*Phenylmethyl-5-chlorpyrazolcarbonsäure*



wurde durch Erhitzen der Phenylmethylpyrazolon-p-carbonsäure mit einem Überschuß von Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr während 12 Stunden auf 150° erhalten und durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser und Ausschütteln mit Äther isoliert. Die erhaltene Verbindung gab beim Umkrystallisieren aus Eisessig weiße Nadelchen vom Schmelzp. 206° und erwies sich identisch mit dem früher von Michaelis und Sudendorf wie oben angegeben dargestellten Körper.

*1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-m-carbonsäure.*

Diese der p-Verbindung isomere Säure wurde durch Erhitzen von 13 g Acetessigester mit 15,2 reiner m-Hydrazinbenzoesäure auf 110° erhalten, wobei die Masse vorübergehend schmilzt und dann zu der Pyrazolon-carbonsäure erstarrt. Das etwas gefärbte Reaktionsprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert.

0,3026 g gaben 0,6682 CO<sub>2</sub> und 0,1270 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	60,35	60,09
H	4,59	4,75

Die Säure bildet weiße feine Nadelchen, schmilzt bei 217° und löst sich leicht in Eisessig und in Alkohol, sowie in wäßrigen Alkalien, in Wasser, Benzol und in



Äther ist sie schwer löslich. Versetzt man die Lösung der Säure in Natronlauge mit einem Überschuß von Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz als schwer löslicher Körper aus. Dieser bildet weiße Nadeln, schmilzt bei  $237^{\circ}$  und zerfällt beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser, indem sich die reine Pyrazoloncarbonsäure ausscheidet.

Der *Methylester*  $C_{10}H_9N_2O.COOCH_3$  wird durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure oder durch Erhitzen der Säure mit einem Überschuß von Dimethylsulfat erhalten und aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes durch Neutralisieren mit Natronlauge und Zusatz von etwas Essigsäure isoliert.

0,0709 g gaben 0,1607  $CO_2$  und 0,0349  $H_2O$ .

	Ber.	Gef.
C	62,02	61,81
H	5,22	5,52

Er bildet weiße Krystalle, schmilzt bei  $86^{\circ}$  und ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Der analog erhaltene *Äthylester*  $C_{10}H_9N_2O.COOC_2H_5$  bildet ein hellgelbes Öl, das bei  $241^{\circ}$  unter 25 mm Druck siedet und sich allmählich dunkel färbt.

0,2263 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 758,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	11,40	11,61

Die *Benzylidenverbindung*  $C_{10}H_8N_2O_3.C=CHC_6H_5$ , wie die p-Verbindung erhalten, krystallisiert aus Eisessig in schönen roten Blättchen und schmilzt bei  $251^{\circ}$ .

0,3020 g gaben 24 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 765,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	9,17	9,24

Die *Isonitrosoverbindung*  $C_{10}H_8N_2O_3.C=N.OH$  krystallisiert in orangeroten Nadeln und schmilzt bei  $242^{\circ}$ .

Die *Azobenzolverbindung*  $C_{10}H_8N_2O_3.C=N.NC_6H_5$  bildet orangegelbe Blättchen und schmilzt bei  $245^{\circ}$ .

0,1864 g gaben 28,5 ccm Stickgas bei 22° und 766,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,42	17,61

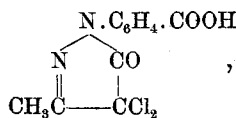
Die Phenylmethyl-5-chlorpyrazol-m-carbonsäure wird wie die entsprechende p-Verbindung dargestellt und bildet, aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, kleine Nadeln vom Schmelzp. 165°.

0,2532 g gaben 0,1522 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	15,00	14,86

Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther usw. und in Natronlauge und spaltet wie die p-Verbindung beim Erhitzen keine Salzsäure ab.

Erhitzt man die Phenylmethylpyrazolon-m-carbonsäure mit 2 Molgw. Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf 136° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man das Dichlorpyrazolon



das aus Eisessig umkrystallisiert wird.

0,1569 g gaben 0,1554 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	24,46	24,49

Die Verbindung bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 116°.

# Beobachtungen über Pikrinsäure;

von A. Stepanow.

(Aus dem mediz.-chemisch. Laboratorium der Universität Moskau).

(Eingelaufen am 25. März 1910.)

## 1. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Pikrinsäurelösungen.

Ich habe beobachtet, daß verdünnte Salzsäure aus wäßrigen Pikrinsäurelösungen einen farblosen krystallinen Niederschlag von reiner Pikrinsäure fällt (Gef. Stickstoff: 18,44 %, ber. für  $C_6H_3O_7N_3$ : 18,34 %, Schmelzpunkt 122°).

Anfangs schien es mir, als ob die Erscheinung nur auf der erhöhten Konzentration der Wasserstoffionen<sup>1)</sup> nach der Gleichung:  $\frac{C_1 C_2}{C} = K$ , mit anderen Worten auf der Bildung von undissoziierter Säure beruhe,<sup>2)</sup> doch widerspricht dem die weitere Beobachtung, daß die Ausscheidung von Krystallen bei Vergrößerung der Konzentration von HCl (unter Beibehaltung des gleichen Volums) nur bis zu einer bestimmten Grenze erfolgt, worauf ein allmähliches Wachsen der Löslichkeit beginnt. Die Farbe der Lösung blaßt hierbei beständig ab bis zu völliger Farblosigkeit.

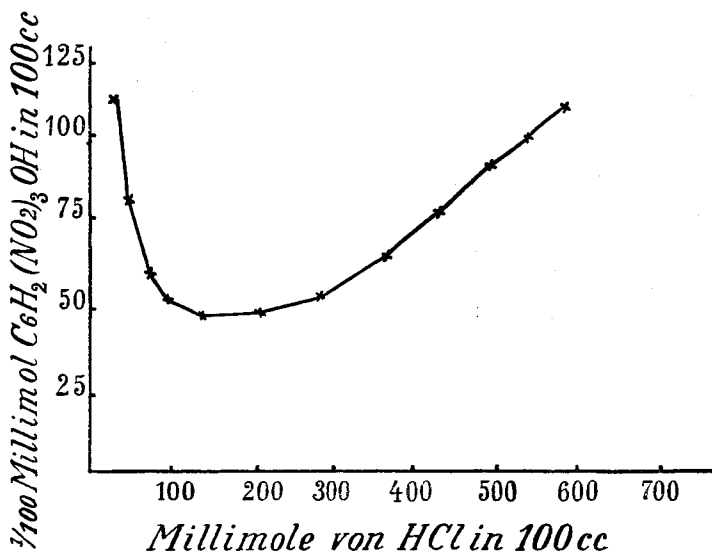
Die Kurve der Löslichkeit von Pikrinsäure in Salzsäure besitzt die umstehende Form.

Die Versuche wurden im Ostwaldschen Thermostaten bei 25° ausgeführt. Die für diese Bestimmungen benutzten Kolben aus Jenaglas wurden erst mit 7,34n-Salzsäure gefüllt, mit Kautschukstopfen verschlossen und 12 Stunden lang im Thermostaten geschüttelt. Durch Verdampfen der Säure wurde dann

<sup>1)</sup> Andere Mineralsäuren verhalten sich ebenso wie Salzsäure.

<sup>2)</sup> Nach W. Marckwald (Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1128 (1900), der farblose Pikrinsäure durch Krystallisation aus konzentrierter Salzsäure erhielt, beruht dieses auf dem erwähnten Vorgang.

festgestellt, daß aus dem Glase nichts in Lösung übergegangen war. Eine  $\frac{1}{20}$  n-Pikrinsäurelösung wurde hergestellt und deren Gehalt an Pikrinsäure durch Titration und Abdampfen festgestellt. Es wurde 1n- und 7,34n-Salzsäure verwendet. 25 ccm der Pikrinsäurelösung<sup>1)</sup> wurden mit der entsprechenden Anzahl Kubikzentimeter



Salzsäure versetzt und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Das Gemisch wurde im Thermostaten bis zum Gleichgewichtszustand geschüttelt, was durch besondere Versuche kontrolliert wurde. Danach wurde der krystallinische Niederschlag durch ein Wattefilter abfiltriert, 50 ccm des Filtrates auf dem Wasserbade abgedampft und über Natronkalk bis zu konstantem Gewicht getrocknet.<sup>2)</sup>

Die nachfolgenden Resultate gestatten nicht, den Grund

<sup>1)</sup> In den in Tabelle mit \* bezeichneten Versuchen wurden 0,2865 g fein zerriebener Pikrinsäure verwendet.

<sup>2)</sup> Titration des Rückstandes ergab mit der Wägung übereinstimmende Resultate.

Nr.	Angewandte Salzsäure		Abdampfrück- stand von 50 ccm des Filtrates	Pikrinsäure in 100 ccm in Milli- molen
	ccm	Millimole HCl		
	1 norm.			
1	25	25	0,1331	1,16
2	50	50	0,0901	0,79
3	75	75	0,0714	0,62
4*	100	100	0,0619	0,54
	7,34 norm.			
5	20	146,8	0,0572	0,50
6	30	220,2	0,0577	0,51
7	40	293,6	0,0655	0,57
8	50	367	0,0776	0,68
9	60	440,4	0,0935	0,82
10	70	513,8	0,1128	0,98
11	75	550,5	0,1203	1,05
12*	80	587,2	0,1324	1,15
13*	85	623,9	0,1411	1,23
14*	90	660,6	0,1432	1,25

der Entfärbung und der Ausfällung der Pikrinsäure aus der Lösung durch verdünnte Mineralsäuren allein in der Bildung von undissoziierten Molekülen<sup>1)2)</sup> zu suchen, und es verdient daher die Ansicht von Hantzsch<sup>3)</sup> über die Konstitution der Nitrophenole den Vorzug. Nach Hantzsch bestehen die Nitrophenole in zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Formen: in einer farblosen Phenol-(Benzoid)-Form und in einer farbigen aci-Form (chinoid). Ionisierende Lösungsmittel verschieben dieses Gleichgewicht zugunsten der gefärbten chinoiden

<sup>1)</sup> Vergl. W. Marckwald a. a. O.; H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1959 (1906).

<sup>2)</sup> Lösungen von Pikrinsäure in wasserfreier Ameisensäure sind vollständig farblos, obwohl in ihnen die Pikrinsäure sich in dissoziiertem Zustand befindet, wie dieses G. Bruni und P. Berti auf kryoskopischem Wege nachgewiesen haben (Atti r. Accad. d. Lincei Roma **9**, I, 273).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1084 (1906). Vgl. Baly, Edward und Stewart, Journ. chem. Soc. London **89**, 514.

aci-Form.<sup>1)</sup> Danach läßt sich annehmen, daß die die Ionisation vermindernenden Mineralsäuren das Gleichgewicht zugunsten des echten farblosen Trinitrophenols<sup>2)</sup> verschieben, welches wie alle echten Nitroverbindungen in Wasser verhältnismäßig wenig löslich ist.<sup>3)</sup> Dieses gibt jedoch keine erschöpfende Erklärung aller hierbei beobachteten Erscheinungen. Wie aus meinen Beobachtungen hervorgeht, erfolgt das Ausfallen des echten Nitrophenols beim Hinzufügen von Salzsäure nur bis zu einer bestimmten Grenze, dann beginnt seine Löslichkeit wiederum zu wachsen. Weiterhin hat Hantzsch gezeigt, daß Salzsäuregas die Umwandlung von chinoiden aci-Nitrophenoläthern in echte Nitrophenoläther beschleunigt.<sup>4)</sup>

Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme, daß sich hier unbeständige intermediäre Verbindungen mit Säuren bilden.<sup>5)</sup> <sup>6)</sup> Bekanntlich geben Chinone mit Säuren farbige salzartige Verbindungen.<sup>7)</sup> Die Farblosigkeit der Lösung von Pikrinsäure in konz. Säuren spricht gegen die

---

<sup>1)</sup> In seinen weiteren Untersuchungen spricht sich Hantzsch dahin aus, daß zur Bildung der farbigen aci-Form das Vorhandensein einer zweiten Nitrogruppe notwendig sei. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1593 (1907); **42**, 2120 (1909) und andere Arbeiten. Vergl. Hedley, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1195 (1908). Eine Begründung dieser Ansicht kann man sehen in den Abhandlungen von Baly und seinen Mitarbeitern in Journ. chem. Soc. London **89**, 489, 502, 514.

<sup>2)</sup> Die farbige (chinoide) Verbindung muß als labile auch die löslichere sein. Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1075 (1906).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1102, 1104 (1906); **40**, 1542 (1907).

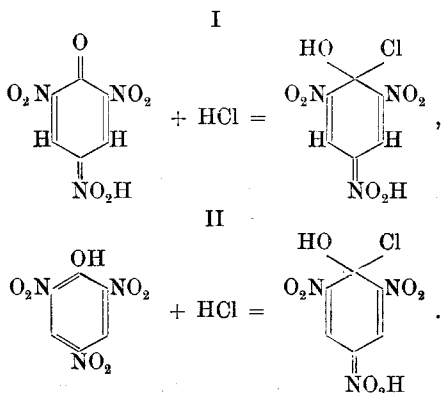
<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1075 (1906); **42**, 2124 (1909).

<sup>5)</sup> Vgl. Bruni und Berti, Atti r. Accad. dei Lincei Roma **9** I, 273, 393. G. Bruni und B. Sala, Gaz. Chim. italian. **34**, 479. R. Ciusa, Atti r. Accad. dei Lincei R. **18** II, 64. A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 257. R. Kremann, Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen, S. 3.

<sup>6)</sup> Die Erhöhung der Löslichkeit in Säuren als Folge der Entstehung von Verbindungen. Jüttner, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 58. Sackur, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1245 (1902).

<sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2697 (1901); **35**, 343 (1902); **41**, 2568, 2340, 3396 (1908).

Annahme einer solchen Verbindung und macht die Bildung einer chinolartigen Verbindung wahrscheinlicher.<sup>1)</sup> Ob wir von der farbigen aci-Form der Pikrinsäurelösung oder von der Phenolform ausgehen, wir können den Verlauf der Reaktion folgendermaßen darstellen:<sup>2)</sup>



Zu diesem Verhalten von Pikrinsäure zu Mineral-säuren ließen sich als Analogien ansehen: 1. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrabromchinitrol,<sup>3)</sup> die Addition von Alkoholaten zu Alkylpikraten und Trinitrobenzolen nach der Interpretation von C. Loring-Jackson<sup>4)</sup> und von Meisenheimer<sup>5)</sup> und die Bildung von Ketochloriden und Ketobromiden nach Zincke:<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Über die Farblosigkeit der Chinole s. J. Schmidt: „Über Chinone und chinoide Verbindungen“, S. 66; dann auch diese *Annalen* **341**, 327 (1906); *Ber. d. d. chem. Ges.* **40**, 686 (1907).

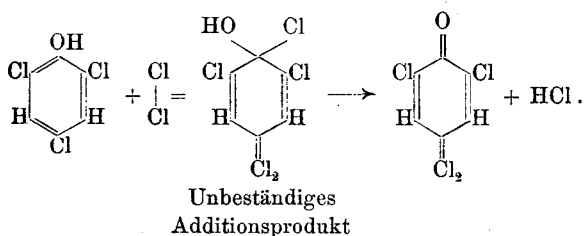
<sup>2)</sup> Über die Fähigkeit des Carbonyls zur Addition von Säuren und Wasser s. diese *Annalen* **341**, 15, 24 (1905); *Ber. d. d. chem. Ges.* **27**, 540 (1894); **39**, 4167 (1906); **40**, 679, 1897 (1907).

<sup>3)</sup> *Ber. d. d. chem. Ges.* **40**, 679 (1907) (Th. Zincke und W. Klostermann).

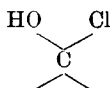
<sup>4)</sup> *Amer. chem. Journ.* **23**, 376.

<sup>5)</sup> Diese *Annalen* **323**, 221 (1902). In diesem Falle nehmen Hantzsch und Picton (*Ber. d. d. chem. Ges.* **42**, 2121 [1909]) zur Erklärung des Entstehens einer gefärbten Verbindung an, daß sich an der Salzbildung noch eine zweite Nitrogruppe beteilige.

<sup>6)</sup> *Ber. d. d. chem. Ges.* **27**, 538 (1894); *Journ. f. prakt. Chem.* **56**, 175.



Dieses Beispiel zeigt, wie unbeständig die Gruppierung:



ist,<sup>1)</sup> sie dürfte nur in Gegenwart von überschüssigem Halogenwasserstoff in der Lösung bestehen können gemäß dem Gesetz der Massenwirkung. Bei Mangel an Säure muß eine solche Verbindung zerfallen. Die Zersetzung konnte hierbei entweder zur Bildung einer chinoiden (wie in dem angeführten Beispiel) oder einer phenolartigen Gruppierung führen. Außer der allgemeinen stark ausgesprochenen Neigung der Chinone zur Bildung von echten Benzolderivaten<sup>1)</sup> muß in unserem Falle auch die geringe Löslichkeit des echten Trinitrophenols seinerseits auf die Bildung dieses letzteren von Einfluß sein.

Im weiteren gedenke ich die hier ausgesprochenen Voraussetzungen einer experimentellen Prüfung zu unterziehen an der Hand von Untersuchungen von Lösungen aromatischer Nitroderivate in Säuren.

## II. Über die Gelbfärbung der Pikrinsäure an der Luft.

Im Laufe meiner Arbeit fiel es mir auf, daß die farblose Pikrinsäure, wie sie durch verdünnte Mineralsäuren aus ihren Lösungen herausgefällt wird und ebenso auch die nur schwach gefärbte käufliche Pikrinsäure an der Luft sich intensiv gelb färben. Diese Färbung erstreckt sich aber nur auf die oberflächliche Schicht.

<sup>1)</sup> Vgl. Lapworth, Zentralbl. 1903, I, 571. Straus und Ecker, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2981 (1906). Vorländer und Kohlmann, diese Annalen 322, 240 (1902).



Unter dem Mikroskop bemerkt man, daß die Gelbfärbung sich diffus verbreitet, wobei die einzelnen Krystalle ihre Durchsichtigkeit behalten. Bald nach Erscheinen der Abhandlung von A. Hantzsch über die Farbe der Nitrophenole<sup>1)</sup> veröffentlichte G. von Georgievics<sup>2)</sup> seine Beobachtungen über die erwähnte Gelbfärbung der Pikrinsäure. Die intensiv gelb gewordene Pikrinsäure ist nach Georgievics in Benzol kaum löslich und schmilzt noch nicht bei 230°. Nach den Bemerkungen dieses Forschers zu urteilen, glaubte er, auf die Mitteilung Hantzschs gestützt, diese Gelbfärbung auf Bildung einer neuen Modifikation der Pikrinsäure zurückführen zu können.

Meine Beobachtungen erwiesen, daß beim Aufbewahren der Pikrinsäure in gut verschlossenen Gefäßen, im Exsiccator über Schwefelsäure und auch über verdünnten Säuren keine intensive Gelbfärbung auftritt. Gewöhnliche schwach gefärbte Pikrinsäure blieb unverändert, während die farblose Modifikation die lichtgelbe Farbe der gewöhnlichen Säure annahm. In einem Luftstrom nimmt die trockne Pikrinsäure allmählich intensiv gelbe Färbung an. Die Gelbfärbung tritt aber nicht ein, wenn der Luftstrom vorher eine mit Säure beschickte Waschflasche durchstreicht. Qualitativ konnte die Anwesenheit von Ammoniaksalz in intensiv gelb gefärbter Pikrinsäure nachgewiesen werden, während das Ausgangsmaterial bei der Prüfung ein negatives Resultat ergab.<sup>3)</sup>

Quantitative Bestimmungen ergaben eine Zunahme des Stickstoffs bei der Aufbewahrung des Präparates an der Luft.

Fein zerriebene Pikrinsäure wurde in dünner Schicht

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1084 (1906).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1536 (1906).

<sup>3)</sup> Da die Ätzalkalien in der Wärme auf Pikrinsäure unter Entwicklung von Ammoniak einwirken, so wurde der Nachweis mit Ätzkalk bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

auf ein Uhrglas gebracht; wenn dieselbe an der Oberfläche intensiv gelb geworden war, wurde das Pulver umgerührt. Die Schnelligkeit, mit der die Gelbfärbung auftrat, konnte als Hinweis auf den Ammoniakgehalt der Luft dienen.

In bestimmten Zeiträumen wurden Proben für Stickstoffbestimmungen entnommen und gewogen.

Pikrinsäure, deren Stickstoffgehalt zu 18,47 und 18,44 Proz. (im Mittel 18,45 Proz.) gefunden war (ber. 18,34), hatte, an der Luft aufbewahrt, nach 45, 75 und 110 Tagen 18,99, 19,53 und 20,88 Proz. Stickstoff, d. h. zuletzt eine Zunahme von 2,43 Proz. Für Ammoniumpikrat berechnen sich 22,77 Proz.

Diese Zahlen legen den Gedanken nahe, daß die gelbe Farbe der Pikrinsäure durch Ammoniakabsorption aus der Luft, bzw. durch Pikratbildung bedingt wird.

---

# Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

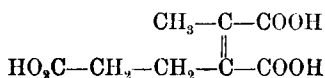
(Eingelaufen am 14. April 1910.)

## IX. Oxydation der Chlorophyllderivate;

von *Richard Willstätter* und *Yasuhiko Asahina*.

### Theoretischer Teil.

William Küster<sup>1)</sup> hat in seinen gründlichen Arbeiten über den Blutfarbstoff die Oxydation des Hämatins untersucht. Sie führt zum Imid  $C_8H_9O_4N$  der dreibasischen Hämatinsäure:



Über die Oxydation von Chlorophyll enthält die Literatur nur eine einzige Angabe. L. Marchlewski<sup>2)</sup> hat Phylloporphyrin mit Chromsäure nach der Methode von Küster oxydiert und daraus die Hämatinsäure in ihrer stickstofffreien Form ( $C_8H_8O_5$ ) erhalten. Dieses Ergebnis sprach für die nahe Verwandtschaft der basischen Spaltungsprodukte des Chlorophylls mit dem Hämin.

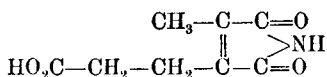
Wir haben nun eine Reihe von Chlorophyllderivaten nach verschiedenen Methoden oxydiert und dabei das Unterscheidende zwischen Chlorophyll und Hämin ermittelt.

Unsere Ausgangsmaterialien waren namentlich Phylloporphyrin, Pyrroporphyrin, Rhodoporphyrin und Phytychlorin. Die Oxydation hat in allen Fällen das Gleiche ergeben. Wenn man Bleisuperoxyd und Schwefelsäure,

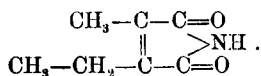
<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntnis des Hämatins, Tübingen 1896. Zeitschr. f. physiol. Chem. **28**, 1 (1899); **29**, 185 (1900); **44**, 391 (1905); **54**, 501 (1908); **61**, 164 (1909). Diese Annalen **315**, 174 (1900).

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1902, 1 und „Die Chemie der Chlorophylle“, Braunschweig 1909, Seite 124.

Chromsäure oder Carosche Säure einwirken läßt, so führt die Oxydation zu einem Gemisch, das, von kleinen Spaltungsstücken des Moleküls wie Essigsäure und Kohlensäure abgesehen, aus zwei Hauptprodukten besteht, nämlich aus Hämatinsäure, die stets als Imid von der Formel:



auftritt, und aus dem Methyläthylmaleinimid:



Dieses Maleinimid hat Küster<sup>1)</sup> zuerst durch Abspaltung von Kohlensäure aus dem Imid der Hämatinsäure erhalten und dann synthetisch dargestellt<sup>2)</sup>; bei der Oxydation von Hämin trat es nicht auf.

Die Oxydation der Chlorophyllderivate erfolgt am glattesten durch Chromsäure. Küster oxydiert Hämatin in warmer essigsaurer Lösung. Wir finden es zweckmäßiger, die Chromsäure in stark schwefelsaurer Lösung bei tiefer Temperatur einwirken zu lassen und geben diesem Verfahren auch beim Hämin den Vorzug. Dabei läßt sich nämlich Hämin selbst anwenden, man spart die Isolierung des Hämatins und das langwierige Verjagen der Essigsäure, das Küster vorschreibt. Das Oxydationsprodukt, dessen Isolierung sich sehr einfach gestaltet, verliert kein Ammoniak und zeichnet sich durch seine Reinheit aus.

Für unsere Kenntnis von der Struktur der angeführten Verbindungen sind die Ausbeuten an ihren Oxydationsprodukten wichtig. Küster nimmt auf Grund seiner zahlreichen Bestimmungen der Ausbeute von Hämatinsäure an, daß drei oder vielleicht sogar vier Moleküle Hämatinsäure aus ebenso vielen Pyrrolkernen

<sup>1)</sup> Diese Annalen **315**, 207 (1900).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **345**, 1 (1905).

des Hämins gebildet werden. Nach Küster liefert nämlich

Hämatoporphyrin<sup>1)</sup>: Hämatinsäureroh 60,5, rein 58%; ber. f. 2 Mol. 61,2%.

Hämin<sup>2)</sup>: „ „ 70 „ „ 60%; „ „ 56,2%.

Hingegen folgert O. Piloty<sup>3)</sup> aus seiner schönen Arbeit über die Reduktion von Hämin, daß nur zwei Moleküle Hämatinsäure entstehen, indem sie aus der von ihm entdeckten Hämopyrrolcarbonsäure hervorgehen.

Unsere Versuche, die allerdings hinsichtlich des zum Vergleiche betrachteten Hämins nur eine kleine Ergänzung zu dem umfassenden Versuchsmaterial von Küster bieten, sprechen mehr zugunsten der Auffassung von Piloty. Wir finden die Ausbeute an roher Hämatinsäure durch Beimischungen gesteigert; bei der Reinigung gehen unsere Ausbeuten so zurück, daß sie die Theorie für zwei Moleküle nicht mehr erreichen.

Die Porphyrine aus Chlorophyll liefern annähernd ein Molekül Hämatinsäure. Dagegen beträgt die Ausbeute an Methyläthylmaleinimid mehr als ein Molekül; bei Einrechnung der Isolierungsverluste sogar gegen  $1\frac{1}{2}$  Mol., so daß wir die Bildung des Maleinimides aus zwei Pyrrolkernen anzunehmen haben.

Demnach erstreckt sich der Unterschied zwischen den Porphyrinen aus Chlorophyll und aus Hämin auf mindestens zwei von ihren vier Pyrrolkernen.

## Experimenteller Teil.

### Oxydation von Phylloporphyrin mit Bleisuperoxyd.

Es ist vorteilhaft, die Oxydation mit kleinen Portionen auszuführen.

Man löst 1 g Phylloporphyrin in 20 ccm 50proz.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **61**, 175 (1909).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **61**, 166 (1909); siehe auch W. Küster, Das Hämatin und seine Abbauprodukte in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 628 (1910).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **366**, 237 (1909).

Schwefelsäure und verdünnt mit 30 ccm Wasser. Unter Kühlung mit Eis und Rühren mit der Turbine werden 20 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen im Laufe einer halben Stunde eingetragen. Die Flüssigkeit entfärbt sich, noch ehe alles Oxydationsmittel zugefügt ist; wir setzen das Rühren noch eine Stunde lang fort und lassen über Nacht im Eisschrank stehen. Dann wird der Bleischlamm abgesaugt und mit Wasser (50 ccm) nachgewaschen. Das gelbliche Filtrat mit dem Waschwasser äthert man erschöpfend aus und trocknet die ätherische Lösung. Sie hinterläßt beim Eindampfen einen bräunlichen Sirup.

An rohem Oxydationsprodukt erhielten wir 8,4 g aus 20 g Phylloporphyrin, die z. T. in größeren Portionen verarbeitet waren; bei einer Reihe von Versuchen mit je 1 g Porphyrin betrug die Ausbeute die Hälfte.

Das Oxydationsprodukt besteht aus einem neutralen und einem sauren Anteil. Zur Trennung vereinigten wir die Ausbeute von 5 Versuchen und nahmen sie mit wenig Wasser auf; dabei hinterblieb eine kleine Menge von unlöslichem, fettigem Produkt. Das Filtrat wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Beim Abdampfen der Ätherlösung blieb ein fast farbloses, drusig-krystallinisches Produkt zurück; infolge seiner Flüchtigkeit bei Wasserbadtemperatur sublimierten mitunter lange Nadeln in den Kolbenhals.

Die sodaalkalische Mutterlauge säuerten wir an und sättigten sie mit Ammonsulfat; durch Ausäthern isolierten wir die Säure, die schon im unreinen Zustand charakteristische Rosetten von feinen Nadelchen bildete.

Diese Trennung ergab 3,3 g indifferentes und etwas über 2 g saures Oxydationsprodukt.

Die neutrale Substanz wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser, worin sie warm ziemlich leicht, kalt schwer löslich ist, vollkommen gereinigt. In den organischen Solvenzien außer in Petroleumkohlenwasserstoffen löst sie sich sehr leicht. Sie stimmt mit ihrem

schwachen jodoformähnlichen Geruch, dem anfangs süßen, dann bitteren Geschmack und in ihren übrigen Merkmalen genau mit der Beschreibung des Methyläthylmaleinimids von Küster<sup>1)</sup> überein und die Identität wird durch die Analyse bestätigt.

Das Imid krystallisiert in schmalen Blättchen vom Schmelzp. 67—68° (Schmelzpunkt nach Küster 66—67°, nach O. Piloty und E. Quitmann<sup>2)</sup> 68—69°).

0,2223 g gaben 0,4934 CO<sub>2</sub> und 0,1360 H<sub>2</sub>O.

0,2131 g „ 19,2 cem Stickgas bei 17° und 723 mm Druck.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N	Gef.
C	60,39	60,53
H	6,52	6,84
N	10,07	10,08

Das saure Oxydationsprodukt des Phylloporphyrins erweist sich als identisch mit der eigentlichen Hämatinsäure, also dem „Imid der dreibasischen Hämatinsäure“ von der Formel C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, das Küster entdeckt und sorgfältig gekennzeichnet hat. Die Säure war in Wasser und in den Alkoholen sehr leicht löslich; einmal aus Essigester, sodann aus Äther-Benzolmischung umkrystallisiert, lag sie hinreichend rein vor in sternförmig gruppierten harten Nadeln. Den Schmelzpunkt fanden wir, etwas abhängig von der Art des Erhitzens, bei 112—113° (nach Küster<sup>3)</sup> 113,5—114,5°).

0,1830 g gaben 0,3528 CO<sub>2</sub> und 0,0845 H<sub>2</sub>O.

0,1610 g „ 11,2 cem Stickgas bei 19° und 723 mm Druck.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
C	52,44	52,58
H	4,95	5,16
N	7,65	7,71

Die Oxydation von Phylloporphyrin mit Hilfe der Caroschen Säure führte zu den gleichen Reaktionsprodukten.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 315, 207 (1900); 345, 18 (1905). Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2020 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem Ges. 42, 4693 (1909).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 677 (1899). Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 1, 22 (1899). Diese Annalen 315, 174, 186 (1900).

**Oxydation von Hämin mit Bleisuperoxyd.**

*Zur Darstellung von Hämin.* Das Hämin für die unten folgenden Versuche haben wir mit einigen Abänderungen nach der Methode<sup>1)</sup> von Schalfejeff und Nencki-Zaleski<sup>2)</sup> dargestellt und immer nach Küster<sup>3)</sup> umkrystallisiert.

Frisches, defibriniertes Blut wird nach dem Filtrieren durch Koliertuch in Portionen von 650—700 ccm in je 3 Liter Eisessig eingetragen. Statt den Eisessig mit Chlornatrium zu sättigen, fügen wir ihm für den Liter 1 ccm gesättigte Kochsalzlösung hinzu. Das Blut lassen wir unter gelindem Umschwenken des Kolbens langsam durch einen Trichter mit verlängertem Rohr in die Flüssigkeit selbst einlaufen, so daß es nicht die Glaswand berührt; dann erhitzt man noch zehn Minuten auf dem Dampfbad. Filtrieren der Eisessiglösung ist ganz unnötig. Nach zwei Tagen wird der Eisessig von den Krystallen des Hämins abgegossen und dieses auf dem Filter mit 50proz. Essigsäure, dann mit Wasser und schließlich mit verdünntem und mit stärkerem Alkohol gewaschen. Ausbeute 4,5 g aus dem Liter Blut; das Rohhämin läßt sich ohne Rückstand auflösen.

Zum Umkrystallisieren lösen wir je 5 g Hämin in nur 15 ccm Pyridin und verdünnen mit nur 50 ccm Chloroform<sup>4)</sup>; die Lösung trägt man in 700 ccm auf 105° erhitzten Eisessig ein, der mit 4 ccm konz. Salzsäure und und 5 ccm Kochsalzlösung versetzt ist. Unsere Ausbeute an umkrystallisiertem Hämin betrug 90 Proz. vom Rohprodukt.

*Oxydation.* Hämin gibt bei der Behandlung in

---

<sup>1)</sup> Vergl. W. Küster in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 619.

<sup>2)</sup> M. Nencki und J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chem. **30**, 384 (1900) und Nencki Opera omnia, II, S. 731.

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 621.

<sup>4)</sup> Nach Küster sind für 1 g Hämin 7,5 ccm Pyridin und 40 ccm Chloroform anzuwenden.



schwefelsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd nichts anderes, als was Küster bei vielen Versuchen mit verschiedenen Oxydationsmitteln gefunden hat, also kein Methyläthylmaleinimid, sondern abgesehen von kleinen Bruchstücken des Moleküls nur Hämatinsäure.

Hämin wurde in Portionen von 1 g in 15 g konz. Schwefelsäure unter Anrühren in der Reibschale gelöst; die Flüssigkeit trugen wir unter Eiskühlung und Rühren in die Suspension von 15 g Bleisuperoxyd in 60 g 50proz. Schwefelsäure tropfenweise ein. Die Oxydation wurde wie bei Phylloporphyrin zu Ende geführt; sie ergab 2,1 g krystallisiertes Rohprodukt und nach der Reinigung mit Sodalösung, wobei eine kleine Menge nicht krystallisierbarer, wachsartiger Substanz ungelöst blieb, 1,8 g ziemlich reine Hämatinsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester sowie aus Äther-Benzol schmolz sie bei 113—114°.

0,2154 g gaben 15,0 ccm Stickgas bei 15° und 728 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_8O_4N$	Gef.
N	7,65	7,90

### Oxydation von Phylloporphyrin mit Chromsäure.

#### a) In Eisessig in der Wärme.

Wir führten den Prozeß nach den Angaben von Küster für die Oxydation von Hämatin aus. Auf die Lösung von 5 g Phylloporphyrin in 300 ccm Eisessig ließen wir 11 g Chromtrioxyd, gelöst in Eisessig, einwirken, indem wir unter Erwärmen im Wasserbad die Essigsäure bei vermindertem Druck abdestillierten. Nach dem Aufnehmen des Rückstands in warmem Wasser, abermaligem Verjagen der Essigsäure im Vakuum und schließlich nach dem Verdrängen der an Chrom gebundenen Essigsäure durch Schwefelsäure wurde die grüne Lösung von einer erheblichen Menge entstandenen Harzes abfiltriert. Die Extraktion mit Äther lieferte 3,95 g braunes sirupöses Oxydationsprodukt. Es war ein beträchtlich verunreinigtes Gemisch von ungefähr

gleichen Teilen Methyläthylmaleinimid und Imid der dreibasischen Hämatinsäure. Durch Lösen in Wasser, Neutralisieren und Ausäthern isolierten wir das erstere (1,1 g); es krystallisierte aus Wasser in schönen Blättchen vom Schmelzp.  $67^{\circ}$ . Nach dem Ansäuern der vom Maleinimid befreiten Flüssigkeit ging die Hämatinsäure  $C_8H_9O_4N$  in Äther über. Sie war unrein und krystallisierte nach dem Abdampfen sehr langsam (1,05 g); aus Äther-Benzol umkrystallisiert, zeigte sie den richtigen Schmelzp.  $113-114^{\circ}$ .

*b) In Schwefelsäure in der Kälte.*

Die Oxydation in kalter, stark schwefelsaurer Lösung verläuft glatter und gibt ein viel reineres Produkt, das überdies leichter zu isolieren ist.

5 g Phylloporphyrin werden unter Anrühren in der Reibschale mit 70—90 ccm 50proz. Schwefelsäure in Lösung gebracht und diese mit 30—50 ccm Wasser verdünnt. In die tiefrote Lösung läßt man nach dem Abkühlen auf  $0^{\circ}$  unter Rühren mit der Turbine die Chromsäure (13 g in 50 ccm Wasser) durch den Frankensteinischen Rührer eintropfen und hält dabei die Temperatur auf höchstens  $5-7^{\circ}$ . Das Eintragen erfordert eine Stunde; ohne erheblich zu schäumen, färbt sich die Flüssigkeit dunkelweinrot und dann olivgrün. Man setzt das Rühren noch eine Stunde fort und filtriert erst am nächsten Tage die inzwischen rein grün gewordene Flüssigkeit von ein wenig ungelöster rotbrauner Substanz (höchstens 0,2g) ab, die sich der Oxydation entzogen hat. Dann extrahieren wir das Filtrat, ohne es zu verdünnen, erschöpfend mit Äther. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen das Gemisch der beiden Oxydationsprodukte als schwach gelblichen Sirup, der im Vakuum über Natronkalk langsam den Geruch nach Essigsäure verliert.

Das Gemisch krystallisiert nicht, aber wenn man es in der schon erwähnten Weise durch Auflösen in Wasser,

wobei nur ein klein wenig wachsartiger Substanz ungelöst bleibt, Neutralisieren und Ausäthern zunächst der sodaalkalischen, sodann der angesäuerten und mit Ammonsulfat gesättigten Lösung in seine beiden Komponenten zerlegt, so krystallisieren beide sogleich.

Die folgenden Analysen sind mit den Rohprodukten im Zustand unserer Ausbeutebestimmung ausgeführt worden.

*Imid.* 0,2470 g gaben 0,5255  $\text{CO}_2$  und 0,1328  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2804 g „ 27,4 ccm Stickgas bei  $17^\circ$  und 711 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	Gef.
C	60,39	58,02
H	6,52	6,01
N	10,07	10,54

*Hämatinsäure.* 0,2580 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei  $16^\circ$  und 709 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$	Gef.
N	7,65	7,09

Bei Versuchen mit je 5 g Phylloporphyrin, das durch Fraktionierung mit Salzsäure gereinigt und überdies für den Versuch III aus Äther umkrystallisiert war, erzielten wir folgende Ausbeuten:

		Rohes Gemisch	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$
Gefunden	I.	3,55	1,35	1,00
	II.	3,30	1,67	1,31
	III.	3,00	1,20	1,10
Theor. Ausbeute von je 1 Mol.		3,18	1,37	1,81

Um die Genauigkeit unserer Ausbeutebestimmung und die unvermeidlichen Verluste bei der Trennung kennen zu lernen, haben wir

1. gewogene Mengen von Imid sowie von Hämatinsäure in 100 ccm 35prozentiger Schwefelsäure gelöst und genau nach Art unserer Isolierung des rohen Oxydationsproduktes zurückgewonnen.

Angewandt 0,890 g Imid, gef. 0,842 g (94,7%)

„ 1,000 g Hämatinsäure, „ 0,897 g (89,7%)

2. Es wurden die beiden reinen Oxydationsprodukte vermischt und nach der beschriebenen Methode getrennt.

Angewandt 1,365 g  $C_7H_9O_2N$  + 1,386 g  $C_8H_9O_4N$ , gef. 1,278 d. i.  
93,6% Imid und 1,387 d. i. 100,0% Hämatinsäure.

Da wir hier reinen Äther (nicht von der Isolierung des Imids wiedergewonnenen und daher imidhaltigen) anwandten, ging etwas Imid durch Verflüchtigung mit Ätherdampf verloren.

Wenn man die hier ermittelten Verluste bei der zweimaligen Isolierung zur Ausbeute des Versuches II hinzurechnet, so ergeben sich die folgenden Werte für die beiden Oxydationsprodukte:

Imid 38% statt 27% = 1 Mol.

Hämatinsäure 28% „ 36% = 1 Mol.

Das Imid besaß nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzp.  $67^\circ$ .

Die Hämatinsäure krystallisierte beim Verdampfen des Äthers in langen farblosen Nadeln, die nach dem Waschen mit etwas Äther bei etwa  $114^\circ$  schmolzen.

0,2152 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei  $16^\circ$  und 715 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9O_4N$	Gef.
N	7,65	7,84

### Parallelversuch mit Hämin.

Küster hat die Bedingungen der Chromsäureoxydation von Hämatin vielfach variiert.<sup>1)</sup> Er ersetzte auch die Essigsäure durch Schwefelsäure, indem er zunächst nach Nenckis Methode Hämatoporphyrin darstellte und dieses in warmer, sehr verdünnt schwefelsaurer Lösung oxydierte<sup>2)</sup>. Wir behandeln direkt die Mischung des Hämins mit starker Schwefelsäure in der Kälte mit Chromtrioxyd nach unserer beim Phylloporphyrin erprobten Methode. Methyläthylmaleinimid tritt dabei nicht auf, die stickstoffhaltige Hämatinsäure er-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **44**, 391 (1905); A. Nicole, Beiträge zur Kenntnis des Hämatins und seiner Spaltungsprodukte, Inaug.-Diss. Tübingen 1906, und F. Lacour, Beiträge zur Kenntnis des Hämatins, Inaug.-Diss. Tübingen 1907.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. **61**, 164 (1909) und A. Nicole, Dissertation.

halten wir reiner als durch Oxydation in warmem Eisessig. Vielleicht infolge des Fehlens von Beimischungen finden wir die Ausbeute an roher Hämatinsäure niedriger als Küster angibt und als auch wir nach seiner Vorschrift erzielen.

5 g Hämin werden mit 25 g konzentrierter Schwefelsäure verrührt und mit 50 ccm 50proz. Schwefelsäure verdünnt. Wir kühlen die trübe dunkelbraune Flüssigkeit mit Eis und tragen unter Rühren tropfenweise die wäßrige Chromsäure ein (15 g in 50 ccm); die Temperatur wird während der zum Eintragen erforderlichen Stunde auf 5—7° gehalten. Die Farbe schlägt in olivgrün um und wird beim Stehen in einigen Stunden rein grün; die abzufiltrierende Ausscheidung beträgt nur etwa 0,25 g.

Die Ausbeute an rohem Imid der dreibasischen Hämatinsäure betrug bei wiederholten Versuchen 2,34 g; bei der Reinigung<sup>1)</sup> nach dem Verfahren von Küster<sup>2)</sup> genügte es,  $\frac{1}{15}$  der zur Salzbildung erforderlichen Menge Calciumcarbonat anzuwenden. Die wieder isolierte reine Hämatinsäure belief sich auf 1,56 g.

0,2288 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 15° und 713 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6O_4N$	Gef.
N	7,65	7,58

### Oxydation anderer Chlorophyllderivate.

*Pyrroporphyrin* gab das nämliche Resultat wie das isomere *Phylloporphyrin*.

1 g reines *Pyrroporphyrin* lösten wir in 25 ccm 50proz. Schwefelsäure und verdünnten mit nur 10 ccm Wasser; wir oxydierten es bei 0—3° mit 3 g  $CrO_3$  in 10 ccm Wasser. Die Farbe der Flüssigkeit ging beim Stehen von olivgrün in reines Grün über. Durch Ausäthern isolierten wir 0,70 g Gemisch der Oxydationsprodukte und nach der Trennung mit Hilfe von Soda

<sup>1)</sup> Sodaunlöslich waren nur 0,2 g wachsartige, nicht krystallisierende Substanz.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 44, 418 (1905); F. Lacour, Dissertation, S. 27.

0,29 g Imid und 0,21 g Hämatinsäure. Die beiden Rohprodukte waren annähernd rein; die Säure besaß nach dem Waschen der Krystalle mit Äther den Schmelzpt. 113—114°, das Imid schmolz, einmal aus Wasser umkrystallisiert, bei 67°.

*Rhodophyllin* und *Rhodoporphyrin* gaben in stark schwefelsaurer Lösung bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd das gleiche Resultat wie Phylloporphyrin. In ungefähr gleichen Mengen traten das Methyläthylmaleinimid und das Imid der dreibasischen Hämatinsäure als Oxydationsprodukt auf. Sie wurden in der beschriebenen Weise gereinigt und identifiziert.

*Phytochlorin*. Das Ausgangsmaterial stammte von der Verseifung des Phäophytins aus Brennesseln her und war aus dem Gemisch der basischen Spaltungsprodukte mit Hilfe von 12proz. Salzsäure isoliert worden; es hatte, wie dies bei den Phytochlorinen oft beobachtet wird, beim Aufbewahren Änderungen erlitten in bezug auf Löslichkeit und Farbe. Die Oxydation mit Chromtrioxyd in stark schwefelsaurer Lösung ergab aus 9 g 3,6 g Rohprodukt, das aus denselben Komponenten bestand wie bei den anderen Oxydationen, aber weniger rein war. Die Trennung und Reinigung lieferte uns in diesem Falle mehr Hämatinsäure  $C_8H_9O_4N$  (0,9 g) als Maleinimid (0,7 g).

*Phäophorbin* lieferte nach verschiedenen Methoden, z. B. mit Chromsäure in stark schwefelsaurer Lösung oder in wasserfreier Ameisensäure, ferner mit Bleisuperoxyd, viel weniger reine Oxydationsprodukte und weit geringere Ausbeuten. Es gelang indessen, auch hieraus das Methyläthylmaleinimid in reinem Zustand zu isolieren.

Herrn Dr. F. Hocheder danken wir bestens für seine wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit.

---

(Geschlossen den 16. Mai 1910.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Mitteilungen  
aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

## Thermochemische Untersuchungen.

(Eingelaufen am 6. April 1910.)

### I. Über Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Ver- bindungen;

von *K. Auwers* und *W. A. Roth*.

Trotz des bereits in reicher Fülle vorliegenden Materials an thermochemischen Daten kennen wir verhältnismäßig wenig über die Beziehungen, die zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und ihrer Verbrennungswärme bestehen. Noch spärlicher sind die Versuche, die Verbrennungswärme, wie andere Konstanten, zur Entscheidung von Fragen der Strukturchemie mit heranzuziehen. In weiteren Kreisen der Chemiker sind in dieser Beziehung wohl nur die Bemühungen bekannt geworden, das Benzolproblem auf thermochemischer Grundlage zu lösen, eine Aufgabe, mit der sich vor allem Thomsen, Horstmann, v. Baeyer, Stohmann und Brühl beschäftigt haben.

Bekannt ist ferner die Regel, daß von isomeren Substanzen die labilere die größere Verbrennungswärme besitzt, eine Beziehung, die man jedoch bisher nur ganz ausnahmsweise bei der Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Verbindungen verwertet hat.

Die Untersuchung labiler Modifikationen dürfte in Zukunft eine häufigere Aufgabe für Thermochemiker werden; allerdings mehr nach der quantitativen, als nach der konstitutiven Seite hin. Denn in neuerer Zeit wird mehrfach<sup>1)</sup> versucht, stabile Körper durch Bestrahlung

<sup>1)</sup> Vgl. besonders die interessanten Arbeiten von Stoermer, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4865 (1909).

mit ultraviolettem Licht und dergl. in eine labile Modifikation überzuführen. Das einzige sichere und allgemein anwendbare Instrument, um den von organischen Körpern aufgenommenen Energiebetrag zu messen, ist aber zurzeit noch die calorimetrische Bombe. Als einen solchen Versuch möchten wir die Arbeit von Riiber und Schetelig<sup>1)</sup> anführen, bei der allerdings die aus der Belichtung, Polymerisation und Änderung der Bindungsverhältnisse resultierenden Differenzen im Energieinhalt die recht beträchtlichen Versuchsfehler kaum überstiegen. Auch bei dem viel diskutierten System Anthrazen—Dianthrazen führte die calorimetrische Verbrennung<sup>2)</sup> bisher noch zu keinem sicheren Resultat über das Ausmaß der aufgenommenen Energie.

Ein weiteres Beispiel für die Nutzbarmachung thermochemischer Daten für die Zwecke der Strukturchemie bieten Stohmanns<sup>3)</sup> Untersuchungen über die Verbrennungswärmen von Polymethylenverbindungen, aus denen gefolgert werden konnte, daß die Camphersäure ein Penta- oder Hexamethylenderivat, jedoch keine Tri- oder Tetramethylenverbindung sein könne.

Erwähnt sei endlich, daß Lemoult<sup>4)</sup> aus den Verbrennungswärmen von Oxyazofarbstoffen den Schluß zog, daß die untersuchten Substanzen echte Azoverbindungen, keine Chinonderivate, seien.

Daß die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen keinen rein additiven Charakter besitzen, sondern daß sich Unterschiede der Konstitution bei ihnen geltend machen, lehrt jede genauere Durchmusterung des Materials, und es ist dies bereits von verschiedenen Seiten betont worden. Schon die Tatsache, daß in verschiedenen homologen Reihen der Zuwachs der Verbrennungswärme von Glied zu Glied nur annähernd konstant ist, und in manchen

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 344 (1904).

<sup>2)</sup> Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 458 (1908).

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 495 (1892).

<sup>4)</sup> Compt. rend. **143**, 603 (1906).



Fällen recht erhebliche Abweichungen vom Mittel beobachtet worden sind, läßt den Einfluß der Strukturverschiedenheiten erkennen. Im einzelnen ist beispielsweise festgestellt worden, daß primäre Alkohole sich vor sekundären und tertiären durch eine größere Verbrennungswärme auszeichnen. Dasselbe Verhältnis besteht nach den Untersuchungen Stohmanns<sup>1)</sup> zwischen den Malonsäuren und den isomeren Bernsteinsäuren. Besonderes Interesse verdient die von dem gleichen Forscher ermittelte Tatsache, daß anscheinend allgemein von zwei isomeren Säuren diejenige die größere Verbrennungswärme besitzt, deren Affinitätskonstante die größere ist.

Wenn derartige Regelmäßigkeiten bis jetzt von den Chemikern im ganzen wenig beachtet und noch weniger verwertet worden sind, so liegt dies wohl hauptsächlich daran, daß die Unterschiede, um die es sich hier handelt, meist verhältnismäßig klein sind, und ihre zuverlässige Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Es ist schon ein ungewöhnlich günstiger Fall, wenn sich die Verbrennungswärmen isomerer Verbindungen, wie bei der Fumar- und Maleinsäure oder bei der Bernsteinsäure und Methylmalonsäure, um rund 2 Proz. unterscheiden. Vielfach liegen die Differenzen zwischen 0,5—1 Proz. oder werden gar noch kleiner. Die Verbrennungswärmen der zu vergleichenden Substanzen müssen daher auf 1—2 Promille genau bestimmt sein, wenn man sich bei diesen Untersuchungen auf sicherem Boden bewegen will.

Diese Genauigkeit ist allerdings von mehreren Forschern, namentlich von Stohmann, erreicht worden, aber bis vor kurzem waren die Messungen *verschiedener* Beobachter nur unsicher vergleichbar, so daß für feinere Konstitutionsfragen im wesentlichen nur die Werte eines und desselben Forschers herangezogen werden durften, wodurch die Verwertbarkeit des Gesamtmaterials stark beeinträchtigt wurde.

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 206 (1889).

Die Gründe hierfür sind vor einigen Jahren von E. Fischer und Wrede<sup>1)</sup> dargelegt worden; ihnen gebührt auch das Verdienst, diesen Übelstand aus der Welt geschafft und im Verein mit Jaeger und v. Steinwehr die calorimetrischen Bestimmungen auf eine früher unerreichte Stufe von Präzision gebracht zu haben. Durch ihre Arbeiten<sup>2)</sup> sind wir jetzt im Besitz sicherer Fundamentalwerte, mit denen eine zuverlässige Eichung des Calorimeters möglich ist, so daß *alle* neueren Werte — Reinheit der Substanzen und genaue Arbeit vorausgesetzt — untereinander vergleichbar sein werden.

Unter diesen Umständen besteht die Aussicht, daß durch das Zusammenwirken einer genügenden Zahl von Forschern, wie es bereits von E. Fischer und Wrede gewünscht wurde, ein thermochemisches Material beschafft werden kann, das zusammen mit den bereits vorhandenen brauchbaren Bestimmungen gestatten wird, die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Verbrennungswärme klarer zu erkennen, als dies zurzeit der Fall ist. Um einen Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe zu liefern, haben wir uns vereinigt und gemeinsam mit jüngeren Mitarbeitern eine Anzahl calorimetrischer Versuchsreihen begonnen.

Zunächst haben wir uns mit den Verbrennungswärmen *ungesättigter Verbindungen* beschäftigt, da die Erforschung der Konstitution dieser oft so labilen Substanzen bekanntlich besondere Schwierigkeiten bietet, und jedes weitere Hilfsmittel für diesen Zweck vom Standpunkt der praktischen Chemie aus willkommen sein muß. Ferner aber ist die möglichst genaue Feststellung der thermischen Verhältnisse ungesättigter Verbindungen an sich von Interesse, denn es ist zu hoffen, daß hierdurch unsere noch keineswegs befriedigende Er-

---

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1904, 687.

<sup>2)</sup> S. o. und Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1908, 129, bzw. Zeitschr. f. physik. Chem. 69, 218 (1909).

kenntnis von dem Wesen der Doppelbindung vertieft werden wird.

Da die *konjugierten Doppelbindungen* durch besondere Eigentümlichkeiten ausgezeichnet sind, haben wir uns als erste Aufgabe gestellt, zu ermitteln, wie weit die Verbrennungswärmen zum Nachweis dieser Art von Doppelbindungen und damit zur Bestimmung der Konstitution mehrfach ungesättigter Körper verwendet werden können. Hinzu kam, daß die im hiesigen Institut ausgeführten spektrochemischen Untersuchungen neben der Bestätigung der Brühlschen optischen Grundregeln gleichzeitig neue, noch feinere Zusammenhänge zwischen Konstitution und optischem Verhalten bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen aufgedeckt hatten. Dies regte dazu an, nachzuforschen, ob sich etwa ähnliche Erscheinungen auch auf thermochemischem Gebiete bemerkbar machen.

Daß Beziehungen zwischen der gegenseitigen Lage von Doppelbindungen und den Verbrennungswärmen vorhanden sind, ergibt sich bereits aus der Literatur. Am wichtigsten ist in dieser Beziehung eine Arbeit von Stohmann und Langbein<sup>1)</sup> über isomere *Allyl-* und *Propenylverbindungen*, die auf eine Anregung von Eijkman hin unternommen wurde. Die Untersuchung von sieben Paaren solcher Verbindungen ergab, daß die Verbrennungswärmen der labilen Propenyllderivate ausnahmslos um 0,5—0,8 Proz. höher waren, als die der stabilen Allylderivate. Das Zusammenrücken zweier ursprünglich weiter voneinander entfernter Doppelbindungen in die konjugierte Lage vermindert also die Verbrennungswärme, während es umgekehrt das spez. Gewicht und die Mol-Refraktion und -Dispersion erhöht.

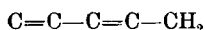
Später ist von Thiele<sup>2)</sup> in seiner bekannten Arbeit über die Theorie der ungesättigten Verbindungen aus

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **46**, 530 (1892).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **306**, 98, 103 (1899).

seinen Anschauungen über das Wesen der Doppelbindung gefolgert worden, daß das System



gesättigter sei und daher eine geringere Verbrennungswärme haben müsse als das System



doch vermißte Thiele Beweismaterial für diese These. Für die weitere Folgerung, daß  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren eine kleinere Verbrennungswärme haben werden als  $\beta,\gamma$ -ungesättigte, konnte Thiele dagegen bereits einige Beispiele aus der Literatur anführen; allerdings lagen die Differenzen zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen oder hart an ihnen.

Entsprechend haben dann Fischer und Wrede (erste Arbeit<sup>1)</sup>) aus ihren Messungen an Capronsäure, Hydrosorbinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und Sorbinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , abgeleitet, daß der letzten Säure eine im Verhältnis zur Hydrosorbinsäure zu kleine Verbrennungswärme zukomme.

Bei der Durchsicht der Literatur haben wir zwei weitere, sicher beglaubigte Beispiele für den gleichen Einfluß konjugierter Doppelbindungen aufgefunden.

Nach den Bestimmungen von Stohmann bestehen zwischen den Verbrennungswärmen des *Diphenyls*, *Diphenylmethans* und *Dibenzyls* folgende Beziehungen:

Diphenyl . . . . .	1492,8	kg-cal	} Diff. 161,1
Diphenylmethan . . .	1653,9	„	
Dibenzyl . . . . .	1809,3	„	
			} „ 155,4

Das Diphenyl, das allein von den drei Substanzen „aktive“ konjugierte Doppelbindungen enthält, besitzt offenbar eine verhältnismäßig zu kleine Verbrennungswärme, denn die Differenz 161,1 übersteigt das übliche Mittel in homologen Reihen, 155—158, nicht unbeträchtlich.

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 712.

Ähnliches ergibt sich, wenn man die, gleichfalls von Stohmann bestimmten, Verbrennungswärmen der Benzoesäure, *m*-Toluylsäure und Phenylelessigsäure miteinander vergleicht.

<i>m</i> -Toluylsäure . .	928,7 kg-cal	Phenylelessigsäure	934,4 kg-cal
Benzoesäure . .	771,4 „	Benzoesäure . .	771,4 „
	<hr/> 157,3 kg-cal		<hr/> 163,0 kg-cal

Benzoesäure und *m*-Toluylsäure, die beide  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säuren darstellen, haben analoge Verbrennungswärmen, während die  $\beta, \gamma$ -Verbindung, die Phenylelessigsäure, ein deutliches Plus aufweist.

Bestätigt wird dieser Befund durch die neueren Messungen von Fischer und Wrede.<sup>1)</sup> Kombiniert man nämlich den in der ersten Arbeit angeführten Wert für die molekulare Verbrennungswärme der Phenylelessigsäure mit der zuverlässigeren Zahl für die Benzoesäure, die jene Forscher in der zweiten Arbeit angeben, so erhält man, wenn man die Angaben in Wattsekunden mit dem zurzeit als richtig angenommenen Faktor 4,189 auf Calorien umrechnet, eine Differenz von 159,2 kg-cal (931,2 — 772,0). Bei allen anderen Körpern finden Fischer und Wrede für  $\text{CH}_2$  eine durchschnittliche Zunahme von nur 155,8 kg-cal, wenn man die Originalzahlen mit demselben Faktor in Calorien umrechnet. Der Unterschied in den Werten für  $\text{CH}_2$  ist also auch hier erheblich, denn er beträgt gut 2 Proz.

Wir haben die Bestimmungen für Phenylelessigsäure und zwei Toluylsäuren wiederholt; die mit Benzoesäure angestellten Versuche können hier keine Verwendung finden, da sie zur Eichung des calorimetrischen Systems dienten (s. folgende Abhandlung).

Untersucht wurde ein Präparat von *o*-Toluylsäure (Schmelzpt. 105,5°), eins von *m*-Toluylsäure (Schmelzpt. 111° bis 113°) und zwei von Phenylelessigsäure (Schmelzpt. 78,0° und 77,5°).

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1904, 687; 1908, 129.

Im folgenden sind die Einzelresultate nur in Gramm-calorien, dem allgemein gebräuchlichen Maß, die Schlußzahlen hingegen auch in Joule, dem schärfer definierten Maß, angegeben. Alle drei Säuren wurden in dem Platinschälchen der Verbrennungsbombe vorsichtig geschmolzen und im krystallinisch erstarrten Zustand untersucht. Wegen der Einzelheiten der Arbeitsmethode sei auf die folgende Abhandlung verwiesen.

Substanz	Gramm	Korrektur in g-cal	Temperatur- korrektur	Temperatur- erhöhung korr.	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
o-Toluylsäure	0,5071	34,6	-0,0055°	1,3225°	3434,3	6772
m-Toluylsäure	0,5306	34,1	-0,0035°	1,3845°	3597,4	6780
—	0,6110	41,8	-0,0025	1,5955	4143,2	6781
Phenylelessig- säure	0,5958	36,6	-0,0030°	1,5695°	4080,2	6849
—	0,5329	39,1	-0,0080	1,4050	3646,2	6842
—	0,5559	41,6	-0,0005	1,4645	3800,2	6836

	g-cal pro g	kg-cal pro Mol	Joule pro g	kg-Joule pro Mol
o-Toluylsäure . . . .	6772	921,4	28370	3860
m-Toluylsäure . . . .	6781 ± 1	922,5	28410	3864
Phenylelessigsäure . . . .	6842 ± 4	930,9	28660	3900

Die Differenz zwischen den beiden Toluylsäuren einerseits und der Phenylelessigsäure andererseits beträgt rund 0,9 Proz., und zwar gibt wieder der Körper ohne Konjugation den größeren Wert.

Mit der Zahl für Phenylelessigsäure ist ein guter Anschluß an die Bestimmungen von Fischer und Wrede gewonnen, die 28669 Wattsekunden oder 6844 g-cal pro Gramm angeben. Stohmann fand für die beiden Toluylsäuren erheblich höhere Werte: 6829 und 6827, ebenso für die Phenylelessigsäure 6856—6857 g-cal pro Gramm. Ob dieser Unterschied an den Präparaten oder der Methode liegt, können wir nicht feststellen. Wäre aus dem Schmelzfluß unserer Säuren eine glasige oder

labile Modifikation entstanden, so hätten wir größere Werte als Stohmann und seine Mitarbeiter finden müssen, nicht kleinere.

Zu den Verbrennungswärmen fester Körper ist indessen folgendes zu bemerken, was unseres Wissens bisher noch nicht scharf genug betont worden ist: Streng vergleichbar sind nur die Verbrennungswärmen von Gasen, allenfalls noch diejenigen von Flüssigkeiten, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen. Denn dann unterscheiden sich nach der Troutonschen Regel die molekularen Verdampfungswärmen, durch deren Addition zu den Verbrennungswärmen man die Werte für den *gasförmigen* Zustand erhält, nur wenig. Über die *Schmelzwärmen* aber bestehen keinerlei allgemeine Gesetzmäßigkeiten, außerdem schwanken die Werte von Modifikation zu Modifikation erheblich, und Polymorphie scheint nach den Arbeiten der letzten Jahrzehnte weit verbreiteter zu sein, als man früher annahm.

Aus alledem folgt, daß man beim Vergleich der Verbrennungswärmen fester Körper vorsichtig sein muß.

Literaturangaben über Schmelzwärmen sind verhältnismäßig spärlich. Von den hier besprochenen Säuren sind nur die Benzoesäure und die Phenylelessigsäure untersucht worden; man findet die Angaben 19,2 bzw. 3,45 kg-cal pro Mol, also stark divergierende Werte, von denen der erste ältere (Hess) wohl sicher zu hoch ist. Jedenfalls ist hier noch viel Arbeit zu leisten, und es wäre wünschenswert, wenn neben der Verbrennungswärme fester Substanzen sofort auch deren Schmelzwärme bestimmt würde. Arbeitet man dabei nach der Mischungsmethode, so geht man von der Flüssigkeit aus und läßt diese im Calorimeter *rasch* erstarren. Dabei bildet sich dann dieselbe Modifikation wie beim Einsmelzen der Substanz in den Platintiegel der Verbrennungsbombe. Die Verbrennungs- und die Schmelzwärme beziehen sich also auf die gleiche Modifikation, und man erhält vergleichbare Werte.

Für die genannten Säuren sowie für das Camphen hat der eine von uns die Messungen in Angriff genommen.

Nach den angeführten Zahlenbeispielen war zu erwarten, daß ähnliche Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Lage der Doppelbindungen auch bei zahlreichen anderen ungesättigten Verbindungen vorhanden sein würden, doch blieb festzustellen, ob die Gesetzmäßigkeiten so allgemeiner und deutlich erkennbarer Natur sind, daß sie als zuverlässige Hilfsmittel bei Konstitutionsbestimmungen Verwendung finden können.

Wenn wir bereits jetzt in der zweitfolgenden Arbeit einige Ergebnisse unserer Untersuchungen veröffentlichen, so leitet uns dabei der Wunsch, zu Beginn unserer gemeinsamen Arbeit an einem Beispiel von allgemeinerem Interesse die Brauchbarkeit der Methode und an einem anderen die Grenzen ihrer praktischen Anwendbarkeit zu zeigen; zugleich aber auch die interessanten Zusammenhänge zwischen optischen und thermischen Eigenschaften darzulegen. Wir tun dies in der Hoffnung, daß andere Forscher an dem Material, das ihnen zur Verfügung steht, diese und spätere Versuchsreihen von uns ergänzen oder ähnliche anstellen werden, denn nur aus einer großen Menge von Einzelbeobachtungen werden sich sichere Schlüsse ableiten lassen.

---



## II. Eichung des Verbrennungscalorimeters und Arbeitsweise;

von *W. A. Roth.*

(Eingelaufen am 6. April 1910.)

Als E. Fischer und F. Wrede die klassischen Arbeiten von Berthelot und Stohmann wieder aufnahmen, bedauerten sie, daß die Zeit noch fern zu sein schien, wo man in der organischen Chemie die Bestimmung der Verbrennungswärme, ähnlich wie die des Schmelzpunktes, der Löslichkeit, des optischen Drehungsvermögens und anderer physikalischer Konstanten, als allgemein übliche Operation betrachtete.<sup>1)</sup> In der Tat hat sich in Deutschland noch kein Nachfolger gefunden. Es scheint fast, als ob in den Laboratorien eine übertriebene Scheu vor dem Arbeiten mit der calorimetrischen Bombe bestünde.

Nun stellt die Methode allerdings, was Apparatur und Übung anbetrifft, etwas mehr Ansprüche an den Etat des Institutes und an den Beobachter als die anderen physikalischen Methoden, die jedem Organiker in Fleisch und Blut übergegangen sind. Die Wiederaufnahme und erneute Durcharbeitung der Methode durch Fischer und Wrede ist daher mit Freude zu begrüßen, doch wäre es nicht unmöglich, daß durch die schönen, rein physikalischen Arbeiten von Jaeger und v. Steinwehr, die Fischer und Wredes Apparatur eichten, und durch die zweite außerordentlich genaue Messungsreihe von Fischer und Wrede,<sup>2)</sup> welche die Fehlergrenze um gut eine Dezimalstelle hinausschiebt, die Methode den Chemikern noch etwas ferner gerückt

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1904, 687.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1908, 129; Ztschr. f. phys. Chem. 69, 219 (1909).

schien, weil sie zu der unumgänglichen teuren Apparatur noch weitere kostspielige und diffizile Instrumente fügt.

Im folgenden möchte ich nun versuchen zu zeigen, daß für viele Zwecke, wie sie in der vorstehenden Arbeit skizziert sind, eine einfachere Apparatur ausreicht, um lohnende Resultate zu erzielen, und daß auch die elektrische Eichung der Apparatur mit relativ einfachen Hilfsmitteln entsprechend genau geschehen kann. Ich möchte daher auch aus diesem Grunde, nicht nur, um einen Schluß auf die Zuverlässigkeit der weiterhin zu publizierenden Resultate zu ermöglichen, die Eichung und Handhabung meiner Apparatur für die Fachgenossen etwas ausführlicher beschreiben.

Auf die Eichung des calorimetrischen Systems muß sehr große Sorgfalt verwendet werden. Frühere Forscher haben das vielfach verabsäumt, haben den Wasserwert der Apparatur nur additiv berechnet oder Stück für Stück einzeln bestimmt und dabei oft nicht die Genauigkeit ihrer späteren Verbrennungsbestimmungen erreicht. Die Folge ist, daß vielfach nur die mit derselben Apparatur von demselben Forscher erhaltenen Werte untereinander vergleichbar sind, jede weitere Vergleichung aber eine unsichere und umständliche Umrechnung erfordert.

Auf die von Fischer und Wrede mit dem Platinwiderstandsthermometer erreichte Genauigkeit wurde bei unseren Arbeiten von vornherein verzichtet. Es dürfte unmöglich sein, Verbindungen vom Charakter der Terpene und Styrole oder gar manche später abzuhandelnde hydroaromatische Körper mit weniger als 1 Promille Verunreinigung herzustellen. Dazu sind die Stoffe der Oxydation und Polymerisation zu sehr ausgesetzt und müssen häufig aus einem komplizierten Gemisch von Isomeren herausfraktioniert werden. Ganz allgemein dürfte es schwieriger sein, die Reinheit der Substanz als die Genauigkeit der Meßmethode zu erhöhen.

Es wurde bei allen folgenden Versuchen mit einem

— besonders sorgfältig gearbeiteten — *Beckmann-Thermometer* von C. Richter-Berlin gemessen. Das Thermometer hat eine ausgesucht gute Capillare; nur zwischen  $0,4\text{--}0,8^{\circ}$  und  $2,8\text{--}3,4^{\circ}$  konnte bei der Eichung auf der Physikalischen Reichsanstalt ein Kaliberfehler [von  $0,001^{\circ}$ ] konstatiert werden. Ein Hängenbleiben des Fadens tritt bei sanftem Klopfen fast nie ein; die Teilung ist so fein, daß mit einer scharfen Lupe  $\frac{1}{20}$  des kleinsten Intervalls, also  $\frac{1}{2000}$  Grad, noch sicher zu schätzen ist.

Die benutzte *Bombe* ist das Präzisionsmodell von F. Hegershoff-Leipzig mit starkem Platineinsatz und innen platinisiertem Deckel. Ihr Gesamtgewicht beträgt 3,23 kg. Sie steht auf einem kurzen Messingdreifuß in einem mit 2200,0 g Wasser beschickten Calorimeter, das von einem Ringrührer mit drei Böden durchgemischt wird. Die Klemmschrauben ragen aus dem Wasser heraus. Bei Vorversuchen wurde mehr Wasser verwendet — was im Interesse der Genauigkeit wünschenswert gewesen wäre — doch wurde der übergeschobene Deckel aus Papier maché durch das aufspritzende und vom Rührer mitgerissene Wasser zu rasch schadhafte. Das — vernickelte und hochpolierte — Calorimetergefäß steht auf einem Dreifuß aus Ebonit und Glas in einem zweiten großen vernickelten Messingzylinder; dieser wiederum auf einem ähnlichen Dreifuß in einem 37 Liter Wasser fassenden zylindrischen Kupferkessel, dessen Öffnung durch einen zweiten Pappdeckel geschlossen wird. Die große Wassermasse des Schutzmantels wird vor jedem Versuch durch einen Elektromotor mit Schraubenrührer intensiv durchgemischt. Durch den doppelten Luftmantel und die große Wassermasse wird ein sehr guter Schutz gegen die Temperaturänderungen des Zimmers erzielt. Meist wird das Calorimeterwasser so temperiert, daß es vor dem Versuch  $1^{\circ}$  unter der Konvergenztemperatur hat, nach dem Versuch etwa  $0,5^{\circ}$  darüber. Dem Zustand vor dem Versuch entspricht eine Temperaturänderung von  $+0,0010^{\circ}$  pro halbe Minute, dem Zustand nachher

– 0,0005°. Die „Trägheit“ des Calorimeters ist also 0,0010°, da einer Temperaturänderung von 1,5° eine Änderung des Ganges um 0,0015° entspricht. Die Trägheit des Thermometers habe ich zu 4,3 und 3,8 bestimmt. Der durch die Trägheit des Thermometers bedingte Fehler ist demnach  $\frac{0,0010}{4,0} = 0,25$  Promille,<sup>1)</sup> also für mich bedeutungslos.

Da während des gesamten Versuches gleichmäßig gerührt wird — der kleine Gasmotor wird so eingestellt, daß der Rührer etwa 60 Hübe pro Minute macht, — ist eine Korrektur für die durch das Rühren erzeugte Wärme nicht erforderlich; sie ist in dem Gang enthalten. Da fast ausnahmslos mit der gleichen Temperaturerhöhung von etwa 1,5° gearbeitet wird, fällt auch die unbequeme Korrektur für den herausragenden Faden fort, denn sie geht bei den Eichversuchen in derselben Weise ins Resultat ein, wie bei den späteren Messungen.

Die Frage, ob die *Temperaturveränderlichkeit* des Gradwertes und des Wasserwertes berücksichtigt werden muß, verlangt, da mir kein Kellerraum von konstanter Temperatur zur Verfügung stand, und die Einzelmessungen daher bei recht verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, besondere Beachtung. Der Wasserwert des calorimetrischen Systems ergab sich bei 17,4° zu 2623 g Wasser, wenn der Gradwert des Thermometers bei dieser Temperatur als richtig angenommen wird. 2200 g des Wasserwertes kommen auf das Wasser, dessen spezifische Wärme sich nach Jaeger und v. Steinwehr<sup>2)</sup> in jenem Gebiet um – 0,37 Promille pro Grad ändert; für den Wasserwert der Nickelstahlbombe usw. bleiben also 423 g; dieser Betrag ändert sich, da die spezifische Wärme des Stahls mit steigender Temperatur schwach ansteigt, um etwa + 1 Promille pro Grad, so daß sich für das ge-

<sup>1)</sup> Vgl. Jaeger und v. Steinwehr, Zeitschr. f. phys. Chem. 54, 429 (1906).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [4] 21, 62 (1906).

samte System ein Temperaturkoeffizient von  $-0,15$  Promille berechnet.

Der Gradwert eines *Beckmann-Thermometers* ändert sich aber, wenn  $1^{\circ}$  abgetrennt wird, um den Betrag des scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers, d. h. wenn das Thermometer aus Jenaer Glas 59<sup>III</sup> besteht, wie das hier benutzte, um  $+0,163$  Promille pro Grad. Diese beiden Änderungen ( $-0,15$  und  $+0,163$  Promille) heben sich fast vollständig heraus. Ebenso ist es, wie man sieht, irrelevant, ob das Thermometer bei der Temperatur der Eichungen den richtigen Gradwert hat oder nicht. Wäre nicht ein *Beckmann-Thermometer*, sondern ein Platinwiderstandsthermometer oder ein Thermometer mit konstanter Quecksilberfüllung benutzt worden, so hätte, da die Versuchstemperaturen um etwa  $7^{\circ}$  schwankten, eine Korrektur am Wasserwert angebracht werden müssen.

Die vorstehende Überlegung dürfte, da das Verhältnis von Wasser zu Metall bei allen Forschern nicht allzustark differiert, allgemeine Gültigkeit haben.

Von einschneidender Bedeutung für jeden calorimetrischen Versuch ist die *Korrektur für den Wärmeaustausch* mit der Umgebung, die nur durch eine Vorrichtung, wie sie Th. W. Richards und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> getroffen haben, zu umgehen ist: nämlich dadurch, daß die Temperatur des Wassers im Calorimeter und im Schutzmantel in genau der gleichen Zeit um den gleichen Betrag erhöht wird. Ich habe einige Versuche nach dieser Methode ausgeführt, bin aber rasch davon abgekommen, weil sie für einen einzelnen Experimentator zu kompliziert ist.

Die Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Außenwelt geht stets auf das Newtonsche Abkühlungsgesetz zurück, daß bei nicht zu großen Temperaturänderungen die Abkühlungsgeschwindigkeiten ceteris

---

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. f. phys. Chem. 52, 557 (1905).

paribus den Temperaturdifferenzen proportional sind. Im einzelnen geht fast jeder Forscher bei der Berechnung anders vor: bald wird graphisch gearbeitet, bald nach festen Formeln gerechnet; diese Formeln enthalten häufig empirische Konstanten, die für jeden Apparat neu zu bestimmen sind. Mir schien folgende *Methode* die bequemste und sie hat sich — mit ganz geringen Nuancen — bei der langsamen elektrischen Heizung ebenso bewährt, wie für die rapiden Temperatursteigungen bei Verbrennungen. Es wurde beim eigentlichen Versuch, ebenso wie beim Vor- und Nachversuch strikte alle  $\frac{1}{2}$  Minute abgelesen, bis auf 0,01, 0,001 oder 0,0005°, je nach der Größe der jeweiligen Temperaturänderungen. Aus den Ablesungen vor und nach dem Versuch wurde der „Gang“ bestimmt; für die zwischenliegenden Zeiten wurde durch Mittelnahme die mittlere Temperatur in jeder halben Minute auf 0,01° genau berechnet. Dividiert man die beobachtete Änderung des Ganges durch die Temperaturänderung, so erhält man die Gangänderung für 1° [die sogenannte Trägheit des Calorimeters, s. o.; im Mittel 0,0010°] und kann den Gang für die mittleren Temperaturen jeder halben Minute während des eigentlichen Versuches durch Multiplikation berechnen. Die so gefundenen positiven und negativen einzelnen Gangwerte werden addiert, ihre Differenz ergibt die gesamte Korrektur. Sie wurde auf halbe Tausendstelgrade abgerundet, wie die zu korrigierende Temperaturdifferenz. Mit einem logarithmischen Rechenschieber ist die gesamte Berechnung in *zwei* Minuten erledigt, wobei man noch den Vorteil hat, daß die Berechnung der Trägheit des Calorimeters, die stets denselben Wert haben sollte, eine gute Kontrolle abgibt.

Ein herausgegriffenes typisches Zahlenbeispiel mag das Verfahren illustrieren (s. S. 255).

Dies Rechenverfahren, eine rechnerische Integration statt einer Integration mittelst Kurve oder Formel, ist im Prinzip nicht neu; aber es ist nach meinen Erfah-

Absgesehene Temperatur (Intervall = 1/2°)	Mittlere Temperatur	Gang beob.	Gang berechnet	
2,0170°	} + 0,0010°	2,23°	+ 0,0010° = 0,0010° = 0,00097 × 0,21° = 0,00020° = + 0,00080°	
180		2,91	+ 0,0010 = 0,00097 × 0,89 = 0,0010 = 0,00086 = + 0,00014	
190		3,45	+ 0,0010 = 0,00097 × 1,43 = 0,0010 = 0,00138 =	
200		3,53	+ 0,0010 = 0,00097 × 1,51 = 0,0010 = 0,00146 =	
210		3,56	+ 0,0010 = 0,00097 × 1,54 = 0,0010 = 0,00149 =	
2,0220		3,57	+ 0,0010 = 0,00097 × 1,55 = 0,0010 = 0,00150 =	
Zündung!		3,57	+ 0,0010 = 0,00097 × 1,55 = 0,0010 = 0,00150 =	
2,44		3,57	+ 0,0010 = 0,00097 × 1,55 = 0,0010 = 0,00150 =	
3,38		3,57	+ 0,0010 = 0,00097 × 1,55 = 0,0010 = 0,00150 =	
3,515		3,57	+ 0,0010 = 0,00097 × 1,55 = 0,0010 = 0,00150 =	
50	} - 0,0005°	630	+ 0,00094° = 0,00333°	
80		Differenz = 0,0024°		
95				
95				
3,5695				
90				
85				
80				
75				
70				
Temperaturänderung:	Gangänderung:	Gangänderung pro Grad:	abgerundete Korrektur:	korrigierte Temperaturänderung:
3,5695°	0,0015°	$\frac{0,0015^{\circ}}{1,55^{\circ}} = 0,00097^{\circ}$	+ 0,0025°	1,5500°
- 2,0220				
1,5475				

rungen auch für Anfänger bequemer als die bisher benutzten. Um sicher zu sein, daß die zwischen zwei Ablesungen liegende Zeit kurz genug ist, um angenähert die richtige Mitteltemperatur zu geben, habe ich mehrmals nicht alle halbe, sondern alle viertel Minuten abgelesen und die Korrekturen für jede viertel Minute berechnet und addiert. Daß das ein genauerer Weg ist, leuchtet ein. Zugleich aber geht aus folgenden Zahlen hervor, daß der bequemere Weg genügend sicher zum Ziele führt. Die Gesamtkorrektur beträgt:

(Intervall $\frac{1}{4}'$ )	(Intervall $\frac{1}{2}'$ )	Differenz
– 0,00100 <sup>0</sup>	– 0,00094 <sup>0</sup>	+ 0,00006 <sup>0</sup>
+ 0,00350	+ 0,00340	+ 0,00010
+ 0,00079	+ 0,00074	+ 0,00005
+ 0,00604	+ 0,00609	+ 0,00005

Die Differenzen zwischen beiden Berechnungsarten betragen  $\frac{1}{5}—\frac{1}{10}$  der Ablesefehler! Die angewandte Methode ist also einwandfrei. Um sie noch anders auf die Probe zu stellen, wurde bei der Verbrennung eines Gemisches von Menthonen<sup>1)</sup> die Temperaturkorrektur in drei Versuchen möglichst verschieden gemacht; trotzdem wurde eine befriedigende Übereinstimmung erzielt, wie folgende Zahlen zeigen:

Temperaturkorr. in Proz.	Sonstige Korr. in Proz.	Verbrennungs- wärme pro g
+ 0,70	– 0,8	10840
– 0,47	– 1,0	10858
+ 0,03	– 1,5	10859
		<hr/> 10852 ± 6

Bei den elektrischen Eichungen, wo die Temperatur langsam stieg und der Wärmeaustausch zwischen Bombe und Calorimeterwasser länger dauerte, wurden je 5 oder 6 Ablesungen zu einem Mittel vereinigt und der für diese mittlere Temperatur berechnete Gang fünf- bzw. sechsmal in Rechnung gesetzt.

<sup>1)</sup> K. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4895 (1909).



Bei allen Verbrennungen wurde 4—5 Minuten nach der Zündung ein regelmäßiger Gang beobachtet.

Seit die elektrischen Eichungen von Verbrennungscalorimetern ausgeführt werden und namentlich seit Fischer und Wrede in ihrer zweiten Arbeit<sup>1)</sup> mit einem solchen, außerordentlich genau elektrisch geeichten Calorimeter Normalsubstanzen für die Eichung verbrannt haben, steckt in jeder Wärmeangabe, die in Grammc calorien erfolgt, als ein nicht ganz genau bekannter Faktor das *mechanische Wärmeäquivalent*. Fischer und Wrede haben darum schon in ihrer ersten Arbeit<sup>2)</sup> die Verbrennungswärmen in Wattsekunden oder Joule angegeben. Da neben dieser von der Größe jenes Faktors unabhängigen Einheit die Calorie zurzeit noch die üblichere Maßzahl ist, werden im folgenden die Endresultate in beiden Einheiten angegeben.

Während Fischer und Wrede in ihrer ersten Arbeit 0,2394 cal = 1 Joule gesetzt haben, nehmen sie in der zweiten 0,2390 an. Nach dem Ausschuß für Einheiten (Luther und Scheel)<sup>3)</sup> ist der zurzeit wahrscheinlichste Wert 0,2387). Mit letzterem (bzw. seinem reziproken Wert 4,189) habe ich gerechnet. Nach neueren Untersuchungen und Berechnungen ist dieser Wert 4,189 vielleicht etwas zu hoch, etwa um  $\frac{1}{2}$  Promille. Jedenfalls dürfen moderne, genau bestimmte Wärmetönungen nur dann in Calorien aufgeführt werden, wenn der Umrechnungsfaktor ebenfalls angegeben wird, da dieser allein in den letzten Jahren um 0,3 Proz. geschwankt hat; also um mehr, als der Fehler guter calorimetrischer Bestimmungen beträgt.

Mit dem Wert 4,189 ist die spezifische Verbrennungswärme von Benzoesäure, in Luft gewogen, 6325,4 g-cal, von Rohrzucker, ebenfalls in Luft gewogen, 3952,0 g-cal

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1908, 129; Zschr. f. phys. Chem. 69, 218 (1909).

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1904, 687.

<sup>3)</sup> Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 10, 584 (1908).

(Fischer, Wrede II). Neben diesen beiden Substanzen habe ich noch das besonders bequem zu handhabende Naphthalin benutzt, das Fischer und Wrede nur in ihrer ersten Arbeit untersucht haben (spez. Verbrennungswärme 9640,5 g-cal). Nähme ich das Mittel meiner anderen Eichungen als richtig an, so würde sich für ein 1 g festes, krystallinisch erstarrtes Naphthalin eine Verbrennungswärme von 9643,3 g-cal ergeben (Unsicherheit etwa 1 Promille).

Das *Naphthalin* ist durch zweimalige, langsame Sublimation leicht absolut rein zu erhalten, hat kaum Neigung, glasig oder in einer labilen Modifikation zu erstarren und ist daher bequemer darzustellen und zu behandeln als Rohrzucker und Benzoesäure, die als wasserlösliche Körper die letzten Wasserspuren ziemlich schwer abgeben. Die (sehr geringe) Flüchtigkeit des Naphthalins stört kaum. Bei Zimmertemperatur ist sein Dampfdruck nach den Angaben verschiedener Autoren 0,04—0,07 mm. Mit letzterem Wert würden in einer Bombe von 300 ccm Inhalt 0,15 mg als Dampf vorhanden sein! Als ich Naphthalin mit der Bombe, die etwas kühler war als die Zimmertemperatur, überdeckte, verdunstete in einer Stunde 0,60 mg. In den 12 Minuten, die bei meinen Versuchen durchschnittlich zwischen Einwägen und Zünden vergingen, kann also höchstens etwa 0,1 mg oder 0,25 Promille verdunstet sein.

Bei meinen Versuchen war das Calorimeterwasser etwas wärmer als die Bombe, so daß eine Sublimation an die Bombenwand nicht eintreten konnte.

Von allen drei Eichsubstanzen wurden verschieden zubereitete Proben verwandt. *Rohrzucker*, aus guter Handelsware einmal umkrystallisiert, bei 80° getrocknet a), derselbe noch zweimal umkrystallisiert und verschiedenen lange Zeit (bis 3 Monate) über Pentoxyd aufbewahrt b) und c) und schließlich d) Saccharose von Kahlbaum (aus bestem indischen Rohrzucker), die nicht weiter gereinigt wurde, sondern nur feingepulvert

2 $\frac{1}{2}$  Monat über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. *Benzoessäure*-Kahlbaum (Spezialpräparat) wurde einmal direkt verbrannt  $\alpha$ ), dann umkrystallisiert, im Exsiccator und schließlich im Luftstrom von 110° 3 Stunden lang getrocknet, resublimiert und sofort verbrannt  $\beta$ ), schließlich dasselbe Präparat nach dreimonatlichem Liegen über Phosphorpentoxyd  $\gamma$ ).

Preßt man die Substanzen nicht zu Pastillen und schmilzt sie gar nicht oder nur unvollkommen in das Platinschälchen ein, so treten beim Einlassen des Sauerstoffs und noch mehr beim Zünden leicht Verluste ein, die eine Erhöhung des Wasserwertes herbeiführen. In dem Wasser bzw. der verdünnten Salpetersäure der Bombe konnten die zu verbrennenden Substanzen nach solchen Versuchen nachgewiesen werden. Die Versuche wurden also gestrichen. Ebenso wie durch Verluste wird der Wasserwert durch eine Verunreinigung des Präparates erhöht, falls diese nämlich, wie Wasser, Asche oder Staub, einen kleinen Verbrennungswert hat. Die einzige prinzipielle Ursache, die zu einem zu kleinen Wasserwert führen könnte, wäre die Bildung eines Glases oder einer labilen Modifikation beim Erstarren aus dem Schmelzfluß (Naphthalin oder Benzoessäure). Beim Rohrzucker, wo diese Fehlerquelle ja fortfällt, habe ich nie einen kleineren Wert als 2621,4, d. h. 1 Promille kleiner als das Mittel, erhalten. Bei Naphthalin ist ein einziger, bei Benzoessäure sind zwei solche Werte fortgelassen worden.

Die *Zündung* erfolgt mittelst Baumwollfaden, der an einen Platindraht angeknötet wird. Der Strom, der letzteren ins Glühen bringt, wird mit Amperemeter, Voltmeter und Stoppuhr gemessen. Ein feiner Ton, wie vom Rupfen einer Metallsaite, zeigt die erfolgte Explosion im Bombeninneren an, im selben Moment wird mit der einen Hand der Stromschlüssel herumgelegt, mit der anderen die Stoppuhr arretiert, zugleich wird der Gang des Amperemeters verfolgt. Der Faden taucht in die zu

verbrennende Substanz ein, ist in sie eingeschmolzen oder liegt unter den Pastillen. 1 g des lufttrocknen *Fadens* hat eine Verbrennungswärme von 3900 cal. An einem trocknen Tage waren 3912, an einem feuchten 3886 gefunden worden.

1 Proz. Unsicherheit in der Verbrennungswärme des Fadens verursacht 0,05 Promille Unsicherheit der gesamten Wärmetönung, da 5 mg Faden, etwa 20 cal entsprechend, bei einem Gesamtumsatz von etwa 4000 cal verwendet werden. Mehr als ein Prozent schwankt aber, nach besonders dafür angestellten Wägungen, der Wassergehalt eines sorgfältig aufbewahrten Fadens nicht. 1 g des lufttrocknen Fadens wurde über  $P_2O_5$ , 1 g über ganz verdünnte NaOH in je einem Exsiccator aufbewahrt. Nach 2—3 Tagen hatte der eine Faden einen (fast konstanten) Gewichtsverlust von 4,5 Proz. aufzuweisen; der andere eine konstante Zunahme von 9,1 Proz. Als beide Proben offen in den Kasten meiner Wage gestellt wurden, wurde das ursprüngliche Gewicht bis auf 0,5—1,0 Proz. rasch erreicht und während längerer Zeit war 1 Proz. die größte Abweichung vom ursprünglichen Gewicht, obwohl die Zimmertemperatur sich in diesen Tagen erheblich änderte. Zur Zündung des Rohrzuckers muß ein mit Kollodium getränkter Faden verwendet werden (Verbrennungswärme pro Gramm 3716 cal). Zur Sättigung des Bombeninneren mit Wasserdampf und zur Aufnahme der *Salpetersäure* wurden von den 2200 g Wasser 5 ccm in die Bombe pipettiert.

Die Säure wird mit Kongorot titriert. Dieser relativ wenig gebräuchliche Indicator eignet sich sehr gut zur Titration einer starken Säure, die sich in einer mit  $CO_2$  gesättigten Lösung befindet, und gibt einen angenehmeren Umschlag als Methylorange. 1 ccm der verwandten NaOH entspricht bei meinen Versuchen 1,30 cal.

Die Größe der Korrektur für  $HNO_3$  schwankt ganz deutlich 1. mit dem angewandten Druck (meist 25 Atmosphären, aber zwischen 24 und 30 schwankend), 2. mit

der Temperaturerhöhung, aber auch 3. mit der verbrannten Substanz (der verschiedenen Verbrennungsgeschwindigkeit und Flammentemperatur entsprechend) und schließlich 4. mit dem Stickstoffgehalt des Bombensauerstoffes.

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bleibt mitunter ein Anflug von Ruß übrig, den ich nach vorsichtigem Trocknen auf einer empfindlichen Wage bis 0,05 mg zurückwog und mit einer Verbrennungswärme von 8,1 cal pro Milligramm einsetzte.

Die *Summe der Korrekturen* ging mit steigender Übung rasch zurück und betrug zum Schluß im Mittel etwa 37 cal d. h. noch nicht 1 Proz. der Verbrennungswärme. Die Unsicherheit der Gesamtkorrektur dürfte nach genauer Diskussion der Einzelfehler im ungünstigsten Fall 4 Proz. nicht übersteigen; sie würde also, falls alle Fehler nach derselben Richtung gehen, das Resultat um höchstens 0,4 Promille fälschen.

An dem mit Rohrzucker erhaltenen Wert ist eine geringfügige Korrektur angebracht worden, weil von diesem sauerstoffhaltigsten Körper eine größere Gewichtsmenge verwendet wird als von den sonst benutzten Kohlenwasserstoffen usw., und weil die Verbrennungsprodukte eine größere spezifische Wärme haben. Diese Korrektur beträgt bei den von mir verbrannten Substanzmengen 0,4 g Wasserwert.<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Ist die spezifische Wärme  $C_v$  von  $\text{CO}_2$ -Gas 6,7, von  $\text{H}_2\text{O}$ -Flüssigkeit 18, von  $\text{O}_2$ -Gas 4,8, so ist der Wasserwert der Verbrennungsprodukte von 1 Mol. Rohrzucker ( $12 \times 6,7 + 11 \times 18$ ) um 220 g größer als der zur Verbrennung nötige Sauerstoff ( $12 \times 4,8$ ). Für 1 Mol. Naphthalin ist die Differenz nur  $10 \times 6,7 + 4 \times 18 - 14 \times 4,8 = 72$  g, für 1 Mol. Benzoesäure nur  $58$  g ( $7 \times 6,7 + 3 \times 18 - 9 \times 4,8$ ). Für 1 g Rohrzucker ist der Überschuß der Wasserwerte von  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  gegen  $\text{O}_2$  0,65 g, für 0,4 g Naphthalin aber 0,22 g, für 0,6 g Benzoesäure 0,28 g. Da alle in der Bombe verbrannten Körper dem Naphthalin und der Benzoesäure nahestehen, nicht dem abnormen Rohrzucker, ist an den mit Rohrzucker erhaltenen Wasserwerten die Differenz ( $0,65 - 0,25 = 0,4$ ) in Abzug gebracht worden.

## Resultate der thermischen Eichung (g-cal).

## Rohrzucker.

(1 g entspricht 3952,0 g-cal).

Substanz g	Präparat	Temp.- Korr.	Temp.-Erh. korr.	g-cal Korr.	Wasser- wert
1,1018	a) Pulver	+ 0,0035°	1,6745°	37,2	2622,3
1,0575	b) „	— 0,0010	1,6090	44,8	2625,2
1,04085	c) Pastillen	— 0,0010	1,5815	40,3	2626,4
1,03065	e) „	+ 0,0010	1,5655	34,2	2623,6
1,06175	c) „	+ 0,0115	1,6165	45,1	2623,6
1,00785	d) „	+ 0,0075	1,5355	45,5	2623,6
1,00625	d) „	— 0,0015	1,5355	48,4	2621,4

Mittel:  $2623,7 \pm 0,6$ . Mittlerer Fehler einer Messung: 0,5 Promille.(17,4°C.) Korrigiert:  $2623,3 \pm 0,6$  (s. vor. Seite.)

## Benzoesäure.

(1 g entspricht 6325,4 g-cal).

Substanz g	Präparat	Temp.- Korr.	Temp.-Erh. korr.	g-cal Korr.	Wasser- wert
0,6070	$\alpha$ ) geschmolzen	+ 0,0080°	1,4885°	66,6	2623,6
0,6781	$\alpha$ ) „	+ 0,0005	1,6575	53,7	2619,7
0,5866	$\beta$ ) „	— 0,0095	1,4295	41,3	2624,5
0,6458	$\beta$ ) „	— 0,0070	1,5730	39,1	2621,7
0,6456	$\gamma$ ) „	+ 0,0130	1,5665	31,0	2626,7
0,6340	$\gamma$ ) „	+ 0,0095	1,5395	25,5	2621,5
0,6364	$\gamma$ ) Pastillen	+ 0,0055	1,5460	31,7	2624,3
0,6418	$\gamma$ ) „	+ 0,0070	1,5605	37,5	2625,5

Mittel:  $2623,4 \pm 0,8$  (17,2°C). Mittlerer Fehler einer Messung: 0,9 Promille.

## Naphthalin.

(1 g entspricht 9640,5 g-cal).

0,3776	a) geschmolzen	+ 0,0035°	1,4140°	69,9	2623,6
0,3956	b) „	+ 0,0025	1,4645	30,1	2624,7
0,3919	b) „	— 0,0055	1,4545	32,3	2619,7
0,3769	b) „	— 0,0025	1,4000	36,4	2621,4
0,31405	b) „	+ 0,0005	1,1675	33,7	2622,1
0,4331	c) Pastillen	+ 0,0050	1,6065	39,0	2623,3

Mittel:  $2622,5 \pm 0,7$  (17,7°C). Mittlerer Fehler einer Messung: 0,6 Promille.

Die vorstehenden thermischen Eichungen wünschte ich, wie auch Jaeger und v. Steinwehr raten, durch eine *elektrische Eichung* zu kontrollieren. Zu dem Zweck mußte eine einfache Methode ausgearbeitet werden, die

ohne apparative Schwierigkeiten in *jedem* Laboratorium verwendet werden kann.

Jaeger und v. Steinwehr<sup>1)</sup> haben einen genau bekannten Widerstand gut isoliert von außen über die Bombe geschoben, die Dauer des Stromschlusses chronographisch bestimmt, die Spannung mit einem Kompen-sationsapparat gemessen. Diese Anordnung setzt appa-rative Einrichtungen voraus, die nur in wenigen Labo-ratorien vorhanden sein dürften. Bringt man den Widerstand innen in der Bombe an, so ist die Isolation wesentlich leichter, doch wird der Wärmeausgleich etwas verlangsamt und eine sehr genaue Bestimmung des Ganges vor und nach der Erwärmung nötig. Anfangs verwendete ich einen Widerstand, wie ihn Nernst für seine Elektrolytlampe konstruiert hat: vier dünne Eisen-drähte parallel geschaltet und in einer mit Wasserstoff gefüllten länglichen Glühbirne angeordnet. Durch An-löten von zwei Kupferdrähten und Anbringen von ge-eigneten Klemmschrauben ließ sich der Widerstand un-schwer an den beiden Platinstäben des Bombendeckels befestigen. Aber der Strom ist in der ersten Minute inkonstant, die Korrektur für den durch das Voltmeter fließenden Strom wird erschwert, vor allem aber ist der Temperatúrausgleich sehr langsam und der Wasserwert des Widerstandes groß und nicht additiv zu berechnen. Hingegen leistet ein Konstantandraht, der auf ein ge-zacktes längliches Glimmerblatt aufgewickelt wird, sehr gute Dienste. Die Kerben erlauben das Aufwickeln eines langen Drahtes und gewährleisten eine gute Iso-lation. An die Drahtenden lötet man Feinsilberdrähte, die wie Schnürsenkel durch kleine Löcher im Glimmer-blatt gezogen werden; die freien Enden wickelt man um die Platinstifte des Deckels und isoliert die Konstantan-windungen durch Bestreichen mit einem Kreide-Wasser-glasgemisch, wodurch zugleich ein guter Schutz gegen

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. [4] 21, 23 (1906).

Oxydation erreicht wird. Der Wasserwert des Widerstandes ist leicht additiv zu berechnen. Er war in meinem Fall genau so groß wie der des für die Verbrennungen eingeführten Sauerstoffs + dem des Platinschälchens, so daß der elektrisch gefundene Wasserwert ohne weitere Korrektur mit dem thermischen vergleichbar ist.

Die Dauer des Stromschlusses (im Mittel etwa 8') wurde mit einer sorgfältig nachgeprüften Stoppuhr, die Stromstärke mit einem Präzisionszeigeramperemeter von Siemens & Halske ( $1\ \Omega$  Klemmspannung,  $\frac{1}{9}\ \Omega$  Nebenschluß), die Spannung mit einem Präzisionszeigervoltmeter derselben Firma ( $3160\ \Omega$ , 1—15 Volt Meßbereich) gemessen. Durch geeignete Vorschaltwiderstände wurde dafür gesorgt, daß die Skala des Voltmeters stets möglichst vollständig ausgenutzt wurde. Jeder Widerstand und jeder benutzte Skalenteil wurde mehrmals mit aller Sorgfalt nachgeeicht, so daß alle elektrischen Messungen nur auf einem von der Reichsanstalt geeichten Weston-Element und einem Präzisionswiderstand von Edelmann-München basieren, also auf mehr als 1 Promille zuverlässig sein dürften. Während des Stromschlusses wurden Amperemeter, Voltmeter und Thermometer jede halbe Minute mit einer scharfen Lupe abgelesen (auf 0,0005 Amp. bzw. 0,005 Volt bei etwa 1 Amp. Strom und 14,5 Volt nomineller Spannung). Außer den Korrekturen für Nebenschluß, Vorschaltwiderstand, Skalenfehler und Fehler der Uhr wurde noch eine (minimale) Korrektur für den Spannungsabfall von den Klemmen der Bombe bis zum Voltmeter angebracht (Widerstände  $0,0028\ \Omega$  und  $26,213\ \Omega$ ). Schließlich muß noch für den durch das Voltmeter gehenden Strom korrigiert werden. Denn die gesamte im Amperemeter abgelesene Stromintensität  $J$  setzt sich aus den beiden durch den Heizwiderstand im calorimetrischen System ( $i_1$ ) und dem durch das Voltmeter außerhalb des Systems gehenden ( $i_2$ ) zusammen; für die Heizung kommt aber nur  $i_1$  in Betracht. Aus den bekannten Widerständen beider Verzweigungen ( $26,213\ \Omega$  bzw.  $3160\ \Omega$  +



Nebenschluß) berechnet sich die Korrektur ohne weiteres; sie wurde stets auch bei geschlossenem Stromkreis durch An- und Abschalten des Voltmeters direkt bestimmt und mit dem berechneten Wert vollkommen im Einklang gefunden.

Die Unsicherheit der elektrischen Eichung ist, der vielen kleinen und großen Korrekturen und der vielen in Rechnung gehenden Größen wegen, schwer zu schätzen, dürfte aber nur wenig größer sein als die der thermischen Eichungen. Gefunden wurden folgende Werte:

Volt	Ampere	Sekunden	Temp.- Korr.	Temp.-Erh. korr.	Wasser- wert
25,289	0,9632	517,1	— 0,0210°	1,1455°	2623,7
23,308	0,8943	571,7	— 0,0385	1,0835	2625,6
27,169	1,0427	459,7	— 0,0305	1,1860	2620,8
21,123	0,8123	751,6	— 0,0635	1,1740	2622,3
Mittel: 2623,1 ± 1,0 (18,0° C). Mittlerer Fehler eines Versuchs: 0,8 Promille.					

Eine bequemere elektrische Eichung, wobei Uhr und Amperemeter durch das selbstregistrierende Silbervoltmeter ersetzt werden sollen, ist in Aussicht genommen.

Die gefundenen Wasserwerte sind somit:

a) Rohrzucker . .	2623,3 ± 0,8;	mittlerer Fehler des einzelnen Versuches	0,5 Promille	17,4° C.
b) Benzoesäure . .	2623,4 ± 1,0			
c) Elektrisch . .	2623,1 ± 0,6			
d) Naphthalin . .	2622,5 ± 0,7			

Das Mittel ist 2623,1; die mittlere Temperatur 17,4° C. Gerechnet wird mit dem abgekürzten Wert 2623 g-cal pro Grad bzw. 10990 Joule pro Grad.

Eine überschlägige, additive Berechnung ergab 2624. Dabei war der Pappdeckel des Kalorimeters nicht mitberücksichtigt. In der Tat änderte sich der Wasserwert des Systems nicht merkbar, als der Deckel durch einen um 50 g schwereren ersetzt wurde.

Aus der Übereinstimmung der einzelnen Zahlen und der Gruppenmittel geht wohl hervor, daß die einfache elektrische Eichmethode und der benutzte Weg, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu berechnen, zu-

verlässig sind, ferner daß man mit einem besonders guten Beckmann-Thermometer bei einiger Übung eine Genauigkeit erreichen kann, welche 1 Promille beträgt, wenn nicht übersteigt. Der von Fischer und Wrede in ihrer ersten Arbeit angegebene Wert für die Verbrennungswärme des Naphthalins dürfte bis auf Bruchteile eines Promille sicher sein und sich diese leicht ganz rein darstellbare Substanz zur thermischen Eichung empfehlen, wenn nicht die äußerste Genauigkeit angestrebt wird. Eine größere Genauigkeit als 1 Promille dürfte aber in den meisten Fällen überflüssig sein, da die Mehrzahl der organischen Präparate, namentlich der interessanten ungesättigten Verbindungen, nicht genauer definiert sind.

Für die sachgemäße Unterstützung bei den letzten thermischen Eichungen sage ich Herrn W. Murawski meinen besten Dank.

---

### III. Verbrennungswärmen von Terpenen und Styrolen;

von K. Auwers, W. A. Roth und F. Eisenlohr.

*Material.* Die von uns untersuchten *Terpenpräparate* stammen zum größten Teil von der Firma Schimmel & Co. Es waren sorgfältigst gereinigte Produkte, die z. T. für die Zwecke unserer Untersuchung besonders dargestellt worden waren. Mit Ausnahme einer Probe Fenchon erwiesen sich die Präparate bei der physikalischen Untersuchung als einheitlich, soweit diese Bezeichnung auf derartige Substanzen überhaupt angewendet werden darf, oder es konnten doch aus den zur Verfügung gestellten Proben durch weitere Fraktionierung Produkte isoliert werden, die sich nicht weiter zerlegen ließen und die in der Literatur für die reinsten Präparate angegebenen Konstanten besaßen.

Für diese äußerst wertvolle Unterstützung sagen wir der Firma Schimmel & Co. unseren wärmsten Dank.

Die verschiedenen *Styrole* waren von dem einen von uns (E.) für spektrochemische Untersuchungen hergestellt worden. Die Reinheit jeder einzelnen Fraktion ergab sich aus ihren optischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften.

*Arbeitsweise.* Jede Substanz wurde vor der Verbrennung frisch destilliert; sehr empfindliche Körper wurden, wenn irgend möglich, unmittelbar nach ihrer Darstellung untersucht. Stand eine genügende Menge Substanz zur Verfügung, so destillierte man sie nach der ersten Verbrennung nochmals und verbrannte sie von neuem. Die Übereinstimmung zweier so erhaltener Werte (vgl. Sabinen, d- $\alpha$ -Pinen, Carvenen, Sylvestren) ist, wie schon Stohmann hervorhebt, das sicherste

Kriterium für die Reinheit des Präparates.<sup>1)</sup> Beispielsweise machen sich Beimengungen, die auf optischem Wege nicht mehr nachgewiesen werden können, in den thermischen Werten noch bemerkbar: die Verbrennungswärme eines Limonenpräparates war nach erneuter Fraktionierung von  $10797 \pm 4$  auf  $10775 \pm 1$  gesunken, während  $M_D$  so gut wie konstant — 45,26 gegen 45,24 — geblieben war. Der zweite, niedrigere Wert der Verbrennungswärme entspricht ganz dem der analogen Terpene.

Wo nicht genügend Substanz für eine zweite Destillation vorhanden war und die Verbrennungswärme des ursprünglichen Präparates am nächsten Tage außerhalb der Versuchsfehler kleiner gefunden wurde (z. B. beim  $\alpha$ -Phellandren und  $\beta$ -Äthylstyrol), wurden die kleineren Werte von uns nicht mitberücksichtigt, da sich die Substanz offenbar schon merklich verändert hatte.

Um was für Differenzen es sich in solchen Fällen handeln kann, zeigt folgendes Beispiel:

Der erste, von uns am *d*- $\alpha$ -Pinen bestimmte Wert, 10782 g-cal pro Gramm, wich von allen folgenden mit demselben Präparat erhaltenen (10737, 10694, 10685, 10698) so weit ab, daß wir anfangs an einen Versuchsfehler glaubten, bis wir an ganz frischem l- $\alpha$ -Pinen ähnlich hohe Werte fanden. Ein neues von Schimmel & Co. wieder zur Verfügung gestelltes Präparat gab dann — nach mehrmaliger Fraktionierung — bei sofortiger Verbrennung sogar noch ein wenig höhere Zahlen.

Wir geben im folgenden einen typischen Versuch mit allen Zahlenangaben und verweisen wegen der Einzelheiten der Methode und der Berechnung auf die vorstehende Arbeit.

*Typischer Versuch.*

*Sylvestren.* Präparat von Schimmel & Co. Frisch rektifiziert. 26 Atm. Druck in der Bombe.

<sup>1)</sup> Zu Beginn unserer Arbeit ist diese Vorsichtsmaßregel leider einigemal außer acht gelassen worden.

**0,3837 g Sylvestren**

5,5 mg Faden (1 mg entspr. 3,90 cal)     21,4 cal = Verbr.-Wärme des Fadens.

4,34 ccm NaOH (1 ccm entspr. 1,30 cal)     5,65 cal = Wärmeentwicklung für die  
Bildung von HNO<sub>3</sub>aq

1,9", 1,35 Volt, 11,5 Amp.     7,05 cal = Zündungswärme

34,1 cal

0,2 mg Ruß (1 mg entspr. 8,1 cal)     - 1,6 cal = Korrr. f. unvollst. Verbrennung

**Gesamte Korrektur**     32,5 cal

1,6220°	} Gang + 0,0020°
240	
260	
280	
300	
1,6320	

	Mittlere Temperatur	zugehöriger Gang	
—> Zündung	1,90°	+ 0,00175°	
2,17°	2,56	+ 0,001125	
2,95	3,03	+ 0,00068	
3,118	3,12	+ 0,00060	
3,132	3,17	+ 0,00055	Gangänderung pro Grad Tem- peraturänderung (= Trägheit des Calorimeters)
3,207	3,21	+ 0,000515	
16	3,22	+ 0,00051	
21	3,22	+ 0,00050	
220	3,22	+ 0,00050	
3,2235°	Summa	+ 0,00673°	0,00094°
40	abgerundete Temperaturkorrektur	} + 0,0065°	
45			
50			
55			
60			

Temperaturdifferenz     3,2235°  
                                     - 1,6320°

nach Anbringung der Kaliberkorr.     3,2225°  
   - 1,6320°  
   1,5905°  
                                 Temperaturkorr. - 0,0065°  
korrigierte Temperaturerhöhung     1,5840°

Gesamtwärmeumsatz 2623 × 1,5840° = 4154,8 g-cal  
                                 davon abziehen Korrektur     - 32,5 g-cal  
bleibt für Verbrennung von 0,3837 g Sylvestren     4122,3 g-cal  
Also für 1 g 10744 g-cal.

*Beobachtungsmaterial.* Im folgenden geben wir die Resultate unserer Messungen in derselben Weise, wie bei der Verbrennung der festen Säuren (erste Arbeit) und bei den thermischen Eichungen (zweite Arbeit). Die Berechnung der Einzelwerte wurde in Grammc calorien durchgeführt, die Mittel sind daneben in Joule angegeben (Verhältnis 4,189 s. vorst. Arbeit).

Die aus den Mittelzahlen mit den in den Überschriften *genauen* Molekulargewichten berechneten molekularen Verbrennungswärmen sind in Kilogrammc calorien und in Kilojoule angegeben.

Von der Reduktion der Gewichte auf den luftleeren Raum haben wir abgesehen. Die Dichten der Glieder einer Körperklasse unterscheiden sich nur wenig voneinander, so daß die Reduktion für einen Vergleich nicht nötig ist. Stohmanns Zahlen, an die in dieser Mitteilung und in späteren öfters ein Anschluß zu finden ist, sind ebenfalls nicht auf den luftleeren Raum korrigiert, nur diejenigen für die Eichsubstanzen (Fischer und Wrede II). Außerdem liegt die Korrektur (1,3 Promille) fast in den Fehlergrenzen, die bei der Arbeit mit so empfindlichen Präparaten, wie es Terpene und Styrole sind, naturgemäß weiter sind, als beim Eichen, wo besonders gut definierte und leicht zu reinigende Substanzen verwendet werden. Wenn der mittlere Fehler der Mittelwerte etwa 1 Promille beträgt, wie in der Mehrzahl unserer Versuche, so muß man sich damit bescheiden. Bei der Untersuchung anderer Körperklassen dürfte die Genauigkeit der Methode besser auszunutzen sein.

Wenn mehrere Präparate zur Untersuchung gelangten oder ein Präparat nach erneuter Destillation nochmals verbrannt wurde, sind die einzelnen Produkte durch römische Ziffern unterschieden.

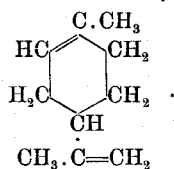
Außer den thermischen Daten geben wir noch die Resultate der optischen Bestimmungen wieder, soweit diese nicht in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden. Auch wo es nicht im Text besonders hervor-

gehoben wird, stimmen unsere optischen Untersuchungen in allen Fällen mit den Ergebnissen früherer Beobachtungen überein.

Wir behandeln die Terpene und die Styrole gesondert und werden die Ergebnisse unserer Versuche an der Hand der beiden unten folgenden Tabellen erläutern.

**I. Terpene,  $C_{10}H_{16}$ . 136,13.**

1. *d-Limonen*,



Von Schimmel & Co. Siedepunkt<sub>761</sub>: 177,6—178,0°.

$d_4^{14,7} = 0,8468$ . Brechungsindices bei 14,7°:  $n_a = 1,47172$ ,

$n_D = 1,47489$ ,  $n_\beta = 1,48277$ ,  $n_\gamma = 1,49062$ .

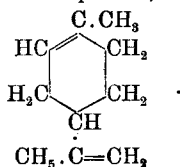
	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$
Gefunden	44,98	45,24	45,89	46,44	1,46
Ber. für $C_{10}H_{16}$	44,97	45,24	—	—	1,43
Differenz	+ 0,01	± 0,00	—	—	+ 0,03

g Substanz	Korr. in g-cal	Temp.-korrektur	Temp.-erhöhung korrigiert	Wärmetönung in g-cal	Wärmetönung pro g in g-cal
0,3727	33,8	— 0,0060°	1,5440°	4016,1	10776
0,3746	28,7	— 0,0125	1,5500	4036,0	10774

Mittel: 10775 ± 1 g-cal pro g; 1466,8 kg-cal pro Mol.

45140 Joule „ „; 6144 kg-Joule pro Mol.

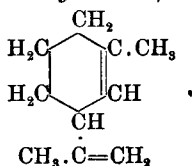
2. *Dipenten*,



Von Schimmel & Co. Siedep. 175—177,5°.

g Substanz	Korr. in g-cal	Temp.-korrektur	Temp.-erhöhung korrigiert	Wärmetönung in g-cal	Wärmetönung pro g in g-cal
I. 0,3928	59,1	+ 0,0015°	1,6290°	4213,8	10728
II. 0,3591	43,9	+ 0,0070	1,4895	3863,1	10758

Mittel: 10743  $\pm$  15 g-cal pro g; 1462,3 kg-cal pro Mol.  
45000 Joule " " ; 6126 kg-Joule pro Mol.

3. *Sylvestren*,

VON SCHIMMEL & CO.

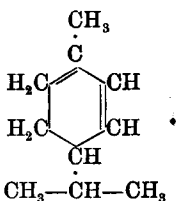
		Mittel der drei fast identischen
I.	Siedep. $767,5 = 177,2-178,2^\circ$	Bestimmungen von d und n: $d_4^{17,2} = 0,8486$ ; Indices bei $17,2^\circ$ : $n_\alpha = 1,47380$ ; $n_D = 1,47717$ ; $n_\beta = 1,48505$ ; $n_\gamma = 1,49245$ .
II.	„ $769 = 177-179^\circ$	
III.	„ $764 = 176-177,5^\circ$	

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden	45,05	45,33	46,00	46,57	1,52
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	44,97	45,24	—	—	1,43
Differenz	+ 0,08	+ 0,09	—	—	+ 0,09

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,3525	29,0	+ 0,0065 <sup>0</sup>	1,4605 <sup>0</sup>	3801,9	10786
II. 0,3744	28,1	— 0,0105	1,5450	4024,4	10749
II. 0,3706	31,6	— 0,0085	1,5300	3981,6	10744
III. 0,3837	32,5	— 0,0065	1,5840	4122,3	10744

(siehe „typischer Versuch“)

Mittel: 10756  $\pm$  10 g-cal pro g; 1464,2 kg-cal pro Mol.  
45060 Joule " " ; 6134 kg-Joule pro Mol.

4.  $\alpha$ -*Phellandren*,

VON SCHIMMEL & CO. Siedep.<sub>17</sub> = 65,2—66,0°.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal
0,3775	42,1	+ 0,0015 <sup>0</sup>	1,5325 <sup>0</sup>	3978,4

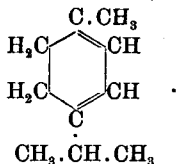


10540 g-cal pro g; 1434,8 kg-cal pro Mol.

44150 Joule « «; 6010 kg-Joule pro Mol.

(Mit älterem Präparat 10501 g-cal pro g gefunden.)

5. Carvenen,



Dargestellt nach Semmler aus Carvenon über das Chlorcarvenen.<sup>1)</sup> Siedep. = 179—180,5°.

g Substanz	Korr. in g-cal	Temp.-korrektur	Temp.-erhöhung korrigiert	Wärmetönung in g-cal	Wärmetönung pro g in g-cal
I. 0,3759	64,2	+ 0,0035°	1,5245°	3934,6	10467
I. 0,3702	68,4	+ 0,0060	1,5030	3874,0	10465
II. 0,3956	82,2	+ 0,0040	1,6080	4135,6	10454

Mittel: 10462 ± 4 g-cal pro g; 1424,2 kg-cal pro Mol.

43830 Joule « «; 5967 kg-Joule pro Mol.

6. α-Terpinen.

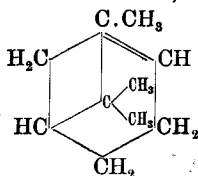
Dargestellt aus o-Kresol nach K. Auwers und von der Heyden.<sup>2)</sup> Siedep. = 174—176°.

g Substanz	Korr. in g-cal	Temp.-korrektur	Temp.-erhöhung korrigiert	Wärmetönung in g-cal
0,3812	38,3	+ 0,0005°	1,5390°	3999,3

10491 g-cal pro g; 1428,1 kg-cal pro Mol.

43950 Joule « «; 5982 kg-Joule pro Mol.

7. d-α-Pinen,



Von Schimmel & Co. II. Siedep.<sub>757</sub> = 156,4—156,6°;  $[\alpha]_D^{17,6} = +41,32^\circ$ ;  $d_4^{18,05} = 0,8594$ . Indices bei 18,05°:  $n_a = 1,46354$ ;  $n_D = 1,46634$ ;  $n_\beta = 1,47322$ ;  $n_\gamma = 1,47925$ .

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4478 (1908); 42, 523 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2410, 2420 (1909).

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden	43,66	43,97	44,44	44,93	1,27
Ber. für $C_{10}H_{16}$	43,13	43,52	—	—	1,20
Differenz	+ 0,53	+ 0,45	—	—	+ 0,07

III. Siedep.<sub>746</sub> = 153,5—154,5°;  $[\alpha]_D^{19,6} = + 41,23^\circ$ .

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,3803	26,9	+ 0,0060°	1,5735°	4100,4	10782
II. 0,3930	33,3	— 0,0100	1,6295	4240,9	10791
II. 0,3733	31,5	— 0,0055	1,5470	4026,4	10786
III. 0,3835	30,4	+ 0,0030	1,5920	4145,4	10789

Mittel: 10792 ± 6 g-cal pro g; 1469,1 kg-cal pro Mol.  
45210      Joule    „    „ ; 6154 kg-Joule pro Mol.

### 8. *l*- $\alpha$ -Pinen.

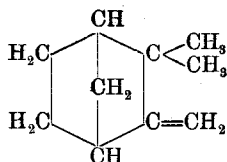
Von Schimmel & Co. Siedep.<sub>757,5</sub> = 157,1—157,4°;  $[\alpha]_D^{19,6} = - 34,01^\circ$ ;  $d_4^{16,25} = 0,8621$ . Indices bei 16,25°:  $n_\alpha = 1,46517$ ;  $n_D = 1,46803$ ;  $n_\beta = 1,47509$ ;  $n_\gamma = 1,48098$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden	43,66	43,89	44,46	44,93	1,27
Ber. für $C_{10}H_{16}$	43,13	43,52	—	—	1,20
Differenz	+ 0,53	+ 0,37	—	—	+ 0,07

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
0,3859	32,2	— 0,0070°	1,5980°	4159,4	10778
0,3697	31,8	— 0,0135	1,5295	3980,1	10766
0,3931	29,3	— 0,0020	1,6295	4244,9	10799

Mittel: 10781 ± 10 g-cal pro g; 1467,8 kg-cal pro Mol.  
45160      Joule    „    „ ; 6148 kg-Joule pro Mol.

### 9. Camphen,



Von Schimmel & Co. *Fest.* Siedep.<sub>759</sub> = 158,0—158,8°.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
0,3815	31,5	- 0,0050°	1,5765°	4103,7	10757
0,3695	35,3	- 0,0085	1,5330	3985,8	10787
0,4011	35,2	+ 0,0015	1,6635	4228,2	10791
0,4516	18,0	+ 0,0015	1,9440	5081,1	10774

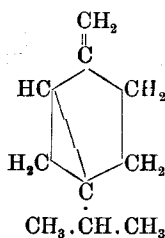
Mittel: 10777  $\pm$  8 g-cal pro g; 1467,1 kg-cal pro Mol.

45140 Joule " " ; 6146 kg-Joule pro Mol.

Flüssig etwa: 1471 kg-cal pro Mol.

6163 kg-Joule pro Mol.

#### 10. Sabinen,



Von Schimmel & Co. Siedep.<sub>757,6</sub> = 163—165°;  $d_4^{17,0}$  = 0,8422;  
Indices bei 17,0°:  $n_a$  = 1,46428;  $n_D$  = 1,46738;  $n_\beta$  = 1,47514;  
 $n_\gamma$  = 1,48196.

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$
Gefunden	44,62	44,87	45,51	46,07	1,45
Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	44,13	43,53	—	—	1,20
Differenz	+ 1,59	+ 1,34	—	—	+ 0,25

Die Übereinstimmung mit den von Semmler<sup>1)</sup> und Wallach<sup>2)</sup> ermittelten Werten ( $M_D$  = 44,9, bzw. 44,88) ist vorzüglich.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,4141	32,2	- 0,0025°	1,7075°	4446,6	10738
I. 0,3791	31,3	- 0,0010	1,5620	4065,8	10725
II. 0,3955	32,0	- 0,0055	1,6325	4250,6	10746

Mittel: 10836  $\pm$  6 g-cal pro g; 1475,1 kg-cal pro Mol.

45390 Joule " " ; 6179 kg-Joule pro Mol.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1464 (1900).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 350, 163 (1906).

11. *Fenchon.*

Von Schimmel & Co. aus natürlichem Fenchylalkohol.

Fraktion I: 10664 g-cal pro g. II: 10716 g-cal pro g.

Die Inkonzanz dieser Werte und ihre abnorme Kleinheit weisen darauf hin, daß hier kein reines und einheitliches Produkt vorlag, was uns auch eine freundliche Mitteilung von Schimmel & Co. bestätigt. Im Folgenden werden wir daher dieses Präparat nicht berücksichtigen.

Ehe wir in die Diskussion unserer Resultate eintreten, wollen wir sie kurz mit denen früherer Forscher vergleichen. Bei den Terpenen besteht die Schwierigkeit, daß ein gut Teil der älteren Präparate nicht scharf definiert ist und die Werte ziemlich weit auseinandergehen. So finden sich in den beiden Zusammenstellungen von Stohmann<sup>1)</sup> für Citren bzw. Citronenöl die Zahlen 1471 und 1488 kg-cal pro Mol, während wir für Limonen und Dipenten die erheblich niedrigeren Werte 1467 und 1462 gefunden haben, für nicht rektifiziertes Limonen allerdings den höheren Wert 1470, der dem einen der beiden älteren nahe kommt. Unter Tereben, Terebenten und Terpentinöl führt Stohmann Werte zwischen 1448 und 1489 auf, während unsere Werte für Sylvestren und Pinen zwischen 1464 und 1468 liegen. Ein weit besserer Anschluß ergibt sich beim krystallisierten und daher leichter rein zu erhaltenden Camphen, wo die alten Werte nur zwischen 1464 und 1468 schwanken und unser Wert 1467 dazwischen liegt. So niedrige Werte, wie wir sie für die Terpene mit konjugierten Doppelbindungen gefunden haben (1424—1428 kg-cal pro Mol), finden sich in der gesamten älteren Literatur nicht.

Zum Verständnis der nachstehenden Tabelle ist folgendes zu bemerken:

Man kann trotz verschiedener, zu diesem Zweck aufgestellter empirischer Gleichungen bis jetzt noch nicht die Verbrennungswärme einer beliebigen organischen Ver-

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 338 (1890) und 10, 412 (1892).

bindung in der Weise vorausberechnen, wie man dies etwa für ihr Brechungs- oder Zerstreuungsvermögen kann. Es fehlen also „theoretische Werte“ für die Verbrennungswärmen, denen man in jedem Fall die gefundenen gegenüberstellen könnte. Um nun das thermische Verhalten der von uns untersuchten Terpene mit ihrem optischen besser vergleichen zu können, haben wir willkürlich den Mittelwert der nahe bei einander liegenden Verbrennungswärmen der drei Kohlenwasserstoffe mit zwei nichtkonjugierten Doppelbindungen als „Normalwert“ für diese Körpergruppe angenommen und auf diesen die gefundenen Werte bezogen.

Limonen: 1467; Dipenten: 1462; Sylvestren: 1464; Mittel: 1461.

In der umstehenden Tabelle sind zunächst die Abweichungen der verschiedenen Verbrennungswärmen von diesem Normalwert absolut und prozentual angegeben. Daneben sind in der gleichen Weise die Abweichungen der Molekularrefraktion und -dispersion dieser Körper von den theoretischen Werten, d. h. die optischen „Exaltationen“ verzeichnet. Da alle thermischen Daten mit ein und demselben Normalwert verglichen werden, schien es zweckmäßig, dies auch bei den optischen zu tun. Es sind daher ausnahmsweise alle Molekularrefraktionen und -dispersionen auf die für die Formel  $C_{10}H_{16}\bar{F}_2$  berechneten Werte  $M_D = 45,24$  und  $M_y - M_\alpha = 1,43$  bezogen worden. Die Unterschiede in dem thermischen und dem optischen Verhalten dieser Verbindungen kommt auf diese Weise direkter und darum kräftiger zum Ausdruck.

Schon ein flüchtiger Blick auf die Tabelle lehrt, daß die erwarteten und in der ersten Mitteilung kurz skizzierten Beziehungen zwischen der gegenseitigen Lage der Doppelbindungen und den Verbrennungswärmen dieser Verbindungen tatsächlich vorhanden sind, denn die Terpene mit einer Konjugation (zweite Gruppe) besitzen wesentlich geringere Verbrennungswärmen als die Isomeren der ersten Gruppe, die keine konjugierten Doppelbindungen enthalten. Jene Kohlenwasserstoffe stellen

Tabelle I.

Nr.	Name	Strukturformel	Abweichung vom					
			Verbrennungs- wert 1464	Refraktions- wert 45,24	Dispersions- wert 1,43			
1	Limonen		+ 3	+ 0,2	± 0,00	± 0,0	+ 0,03	+ 2
2	Dipenten		- 2	- 0,1	+ 0,04	+ 0,1	—	—
3	Sylvestren		± 0	± 0,0	+ 0,09	+ 0,2	+ 0,09	+ 6
4	α-Phellandren		- 29	- 2,0	+ 0,41	+ 0,9	+ 0,30	+ 21
5	Carvenen		- 40	- 2,7	+ 1,07	+ 2,3	+ 0,57	+ 40
6	α-Terpinen		- 36	- 2,5	+ 0,89	+ 2,0	+ 0,56	+ 40
7	d-α-Pinen		+ 5	+ 0,3	- 1,27	- 2,8	- 0,16	- 11
8	l-α-Pinen		+ 3	+ 0,2	- 1,35	- 3,0	- 0,16	- 11
9	Camphen fl. <sup>1)</sup>		+ 7	+ 0,5	- 1,39	- 3,1	—	—
10	Sabinen		+ 11	+ 0,8	- 0,37	- 0,8	+ 0,02	+ 1

<sup>1)</sup> Die molekulare Schmelzwärme ist zu 4 kg-cal geschätzt und zur Verbrennungswärme addiert, um einen besseren Vergleich mit den anderen flüssigen Terpenen zu ermöglichen.

also Systeme geringerer chemischer Energie dar, von denen man entsprechend eine größere Stabilität erwarten muß.

Der Unterschied in den Verbrennungswärmen der beiden Gruppen hat unsere Erwartungen sogar übertroffen, denn er beträgt im Mittel 2,6—2,7 Proz., ein Wert, der bisher noch niemals in ähnlichen Fällen beobachtet worden ist. Der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, daß bei diesen Substanzen durch eine Verschiebung der Doppelbindungen der Bau des ganzen Moleküls wesentlich geändert wird, während bei vielen anderen Verbindungen — vgl. z. B. unten die Styrole — im gleichen Falle ein großer Teil des Moleküls unverändert bleibt.

Wenn sich auch vorläufig unsere Beobachtungen nur auf ein geringes Material beschränken, so ist doch kaum zu bezweifeln, daß man dieser Gesetzmäßigkeit auch bei anderen Terpenen und sonstigen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen begegnen wird. Da die Unterschiede so weit außerhalb der Fehlergrenzen liegen, daß sie selbst durch geringe Beimengungen fremder Substanzen nicht getrübt werden können, wird man daher in bestimmten Fällen Konstitutionsfragen auf diesem Gebiete calorimetrisch entscheiden können.

Es erhebt sich natürlich die Frage, ob in praxi diese Methode vor anderen, namentlich vor der zweifellos einfacheren und bequemerem spektrochemischen, irgendwelche Vorzüge besitzt. Darüber gibt ein Vergleich der thermischen und optischen Daten der beiden ersten Gruppen ohne weiteres Auskunft. Man erkennt, daß die Abweichungen der Verbrennungs- und der Refraktionswerte bei den Verbindungen mit einer Konjugation zwar verschiedenes Vorzeichen besitzen, aber im allgemeinen in der relativen Größe bemerkenswert übereinstimmen. Bei der Dispersion dagegen sind die Exaltationen sehr viel größer. Man wird also sagen dürfen, daß nach den bisherigen Beobachtungen auf dem Gebiet der Terpene

für die Ermittlung der Konstitution im Prinzip Verbrennungs- und Refraktionswerte das gleiche, Dispersionswerte aber mehr leisten.<sup>1)</sup>

Hier ist jedoch vielleicht eine Einschränkung zu machen. Vor kurzem haben Auwers und Eisenlohr<sup>2)</sup> gezeigt, daß der exaltierende Einfluß, den Konjugationen auf die spektrochemischen Konstanten ausüben, durch „Störungen“ des konjugierten Systems mehr oder weniger abgeschwächt wird. Ein Beispiel hierfür bietet von den in der Tabelle aufgeführten Körpern das  $\alpha$ -Phellandren. Es ist nun sehr interessant, daß eine, in das konjugierte System eingetretene Seitenkette auch in thermischer Hinsicht ähnlich wirkt, nur daß in dem Falle des  $\alpha$ -Phellandrens die Wirkung lange nicht so stark ist. Während die Anomalie der Refraktion und der Dispersion durch diese „Störung“ rund auf die Hälfte ihres Betrages herabgedrückt wird, tritt nur eine geringe Schwächung der „thermischen Anomalie“ ein, wenn wir uns der Kürze halber so ausdrücken dürfen. Bekanntlich konnte man früher aus dem optischen Verhalten des  $\alpha$ -Phellandrens keineswegs darauf schließen, daß es ein Körper mit konjugierten Doppelbindungen sei, während seine Verbrennungswärme keinen Zweifel darüber läßt.

Sollte diese, vorläufig vereinzelte Beobachtung durch ähnliche bestätigt werden, so könnte vielleicht die Calorimetrie berufen sein, auf dem Gebiete der Terpenchemie gerade in den Fällen entscheidend mitzusprechen, in denen die Spektrochemie zurzeit noch versagt. Beiträge zur Beantwortung dieser Frage hoffen wir später bringen zu können.

Bemerkt sei noch, daß die nahe Übereinstimmung der Verbrennungswärmen des sog. *Carvenens* und des aus

---

<sup>1)</sup> Dabei ist indessen zu bemerken, daß bei den Dispersionswerten die unvermeidlichen Versuchsfehler, weil es sich um sehr geringe Größen handelt, verhältnismäßig hoch — bis zu etwa 10 Proz. — sein können.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 43, 806 (1910).



o-Kresol aufgebauten  $\alpha$ -Terpinens eine wertvolle Stütze für die Annahme ist, daß beide Verbindungen identisch sind.<sup>1)</sup>

Ein ganz anderes Bild bietet die dritte Gruppe der Tabelle, in der einige bicyclische Terpene vereinigt sind.

Der Parallelismus zwischen thermischen und optischen Daten ist gänzlich verschwunden. Daß in den *Pinenen* an Stelle der einen Doppelbindung ein Vierring getreten ist, ändert an der Verbrennungswärme nichts, während dieser Unterschied im Bau des Moleküls optisch einen sehr deutlichen Ausdruck findet. Für die Ermittlung des Sättigungszustandes eines Terpens nützt mithin die Calorimetrie nichts, während gerade auf diesem Gebiete Brühl mit der Spektrochemie die ersten Erfolge erzielte.

Beim *Camphen* und mehr noch beim *Sabinen* ist ein Ansteigen der Verbrennungswärmen über den Normalwert unverkennbar. Beiden Verbindungen gemein ist eine semicyclische Doppelbindung. Ob diese Eigentümlichkeit der Struktur allein die Ursache jener Erscheinung ist, oder beim *Sabinen* etwa auch der Dreiring mitspricht, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Da wir aber auch bei anderen Verbindungen Beobachtungen gemacht haben, die auf eine Erhöhung der Verbrennungswärme durch semicyclische Doppelbindungen deuten, möchten wir mit Vorbehalt die Vermutung aussprechen, daß diese Beziehung tatsächlich besteht. Überdies ist diese Vorstellung a priori wahrscheinlich, da nach den Angaben Wallachs und unseren eigenen Erfahrungen beispielsweise das *Methencyclohexan* ein besonders labiler, also energiereicher Körper ist. Andererseits darf allerdings nicht übersehen werden, daß nach Wallach semicyclische Doppelbindungen regelmäßige Exaltation des Brechungsvermögens hervorrufen, während nach Ausweis unserer Tabelle bei den isomeren Cyclohexadienen gerade sin-

<sup>1)</sup> Vgl. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2424, 4427 (1909).

kende Verbrennungswärme und steigende Refraktion und Dispersion korrespondierende Erscheinungen sind. Das Problem bedarf daher noch eines gründlichen Studiums.

## II. Styrole.

1. *Styrol*,  $C_6H_5-CH=CH_2$ . 104,06.

I. Siedep.<sub>14</sub> = 40°. II. Siedep.<sub>10</sub> = 34,2°.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,3758	34,6	± 0	1,4375°	3735,8	9944
II. 0,3824	39,2	- 0,0165°	1,4645	3802,2	9943
II. 0,4055	38,4	- 0,0095	1,5545	4039,1	9961

Mittel: 9949 ± 6 g-cal pro g; 1035,3 kg-cal pro Mol.

41680 Joule " " ; 4337 kg-Joule pro Mol.

2. *β-Methylstyrol*,  $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ . 118,08.

I. Siedep.<sub>13</sub> = 65,5°. II. Siedep.<sub>13</sub> = 67,5°.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,3881	30,9	- 0,0100°	1,5040°	3914,0	10085
II. 0,3849	34,9	- 0,0080	1,4910	3876,0	10070

Mittel: 10078 ± 8 g-cal pro g; 1190,0 kg-cal pro Mol.

42220 Joule " " ; 4985 kg-Joule pro Mol.

3. *β-Äthylstyrol*,  $C_6H_5-CH=CH-C_2H_5$ . 132,10.

Siedep.<sub>12,5</sub> = 81,7—82,7°.

$d_{4}^{19,4} = 0,9097$ . Indices bei 19,4°:  $n_a = 1,53401$ ;  $n_D = 1,54019$ ;  
 $n_\beta = 1,55615$ ;  $n_\gamma = 1,57083$ .

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$
Gefunden	45,11	45,55	46,66	47,67	2,56
Ber. für $C_{10}H_{12}$	44,23	44,45	—	—	1,74
Differenz	+ 0,88	+ 1,10			+ 0,82

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal
0,4418	36,5	- 0,0010°	1,7305°	4502,6

10190 g-cal pro g; 1346,1 kg-cal pro Mol.

42690 Joule " " ; 5639 kg-Joule pro Mol.

(Mit älterem Präparat 10152 g-cal pro g gefunden).

4.  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{CH}_2$ . 118,08.  
 $\text{CH}_3$ 

 I. Siedep.<sub>14</sub> = 54,5—55,0°. II. Siedep.<sub>11</sub> = 50,0—50,5°.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,3937	41,1	— 0,0060°	1,5350°	3985,2	10123
II. 0,3973	37,6	— 0,0100	1,5430	4009,7	10092
II. 0,3979	29,4	— 0,0025	1,5460	4025,8	10118

 Mittel: 10111 ± 10 g-cal pro g; 1193,9 kg-cal pro Mol.  
 42350 Joule " " ; 5001 kg-Joule pro Mol.

 5.  $\alpha, \beta$ -Dimethylstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ . 132,10.  
 $\text{CH}_3$ 

Siedep. = 187—189°.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
0,3489	28,7	+ 0,0050	1,3680	3559,6	10202
0,4204	29,1	+ 0,0045	1,6460	4288,4	10201

 Mittel: 10202 ± 1 g-cal pro g; 1347,7 kg-cal pro Mol.  
 42740 Joule " " ; 5646 kg-Joule pro Mol.

 6. Trimethylstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . 146,11.  
 $\text{CH}_3$ 

Siedep. = 190,5—192,0°.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
0,3714	34,7	+ 0	1,4780°	3842,1	10345
0,3856	31,8	+ 0,0025°	1,5310	3984,0	10332

 Mittel: 10339 ± 7 g-cal pro g; 1510,6 kg-cal pro Mol.  
 43310 Joule " " ; 6328 kg-Joule pro Mol.

 7.  $\beta, \beta$ -Diäthylstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . 160,13.

 Siedep.<sub>19,5</sub> = 106—108°. Beide Fraktionen optisch absolut  
 identisch.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,3815	22,5	+ 0,0015°	1,5205°	3965,8	10395
I. 0,3804	31,4	+ 0,0095	1,5180	3950,3	10385
II. 0,3812	23,1	+ 0,0020	1,5200	3963,9	10399
II. 0,3691	28,8	+ 0,0020	1,4760	3842,7	10411

Mittel:  $10398 \pm 5$  g-cal pro g;  $1665,0$  kg-cal pro Mol.  
 43560 Joule " " ;  $6975$  kg-Joule pro Mol.

8. *Phenyl-1-buten-2*,  $C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_3$ .  
 132,10.

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
0,3596	30,7	- 0,0025°	1,4145°	3679,4	10232
0,3652	33,5	+ 0,0030	1,4420	3748,9	10265
0,3714	27,9	+ 0,0020	1,4620	3806,9	10250
0,3609	31,4	+ 0,0020	1,4220	3698,5	10248

Mittel:  $10249 \pm 7$  g-cal pro g;  $1353,0$  kg-cal pro Mol.  
 42930 Joule " " ;  $5671$  kg-Joule pro Mol.

9. *Phenyl-1-penten-2*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH=CH-C_2H_5$ .  
 146,11.

I. Siedep.<sub>19</sub> = 97—98°. II. Siedep.<sub>18,5</sub> = 92,0—92,3°.

$d_4^{16,2} = 0,8884$ . Indices bei 16,2°:  $n_a = 1,50444$ ;  $n_D = 1,50890$ ;  
 $n_\beta = 1,51986$ ;  $n_\gamma = 1,52958$ .

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\gamma - M_a$
Gefunden	48,73	49,10	49,99	50,77	2,04
Ber. für $C_{11}H_{14}$	48,80	49,05	—	—	1,85
Differenz:	- 0,07	+ 0,05	—	—	+ 0,19

g Sub- stanz	Korr. in g-cal	Temp.- korrektur	Temp.- erhöhung korrigiert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,3871	34,9	- 0,0080°	1,5365°	3995,3	10321
II. 0,4003	39,5	$\pm 0$	1,5950	4144,2	10352
II. 0,4014	33,8	- 0,0065	1,5940	4147,3	10332

Mittel:  $10335 \pm 9$  g-cal pro g;  $1510,0$  kg-cal pro Mol.  
 43290 Joule " " ;  $6325$  kg-Joule pro Mol.

Der einzige Körper aus dieser Reihe, für den schon ein Verbrennungswert in der Literatur vorliegt, ist die Grundsubstanz, das Styrol selbst.

Stohmann, Kleber und Langbein<sup>1)</sup> geben ohne weiteres Detail  $10044,7$  g-cal pro g an, während wir den niedrigeren Wert von  $9949 \pm 6$  gefunden haben. Styrol ist wie die meisten Anfangsglieder einer homologen, un-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 338 (1890).

gesättigten Reihe ein schwer zu behandelnder Körper. Bei Kohlenwasserstoffen, die nicht durch fremde Körper verunreinigt sind, dürfte im allgemeinen die größere **Verbrennungswärme** mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben, als ein niedrigerer Wert. So haben wir bei allen Terpenen, ferner beim  $\beta$ -Äthylstyrol mit älteren Präparaten kleinere Werte gefunden, wie sie sich durch Polymerisation und Oxydation ohne weiteres erklären lassen. Allein beim Styrol ist das Umgekehrte der Fall. Die Fraktion, welche sofort nach der Rektifikation den Wert 9944 gab, lieferte am Nachmittag die um 4—5 Promille höhere Zahl 9990. Beide Versuche waren technisch einwandfrei. Die zweite Fraktion gab sofort nach der Rektifikation 9943, anderthalb Stunden später — sie wurde währenddessen unter trockenem Kohlendioxyd im Dunkeln aufbewahrt — war die Verbrennungswärme auf 9961 g-cal pro g gestiegen. Nach 12 Tagen war der Wert bereits 9989 cal. Dieser auffallende und vorderhand nicht zu erklärende Befund<sup>1)</sup> veranlaßt uns, unsere Zahl für zuverlässiger zu halten, als die höhere von Stohmann, Kleber und Langbein. Für unseren Wert spricht ferner der Umstand, daß er gegen das  $\beta$ -Methylstyrol eine normale Differenz für  $\text{CH}_2$  gibt, nämlich 155 kg-cal, d. h. fast dieselbe Zahl, wie sie aus der Differenz  $\beta$ -Äthylstyrol —  $\beta$ -Methylstyrol folgt, und wie sie Fischer und Wrede im Durchschnitt gefunden haben (genauer 155,8 kg-cal, wenn man denselben Umrechnungsfaktor benutzt wie bei unseren Zahlen).

Der ältere Wert für das Styrol gäbe die viel zu kleine Differenz 144 kg-cal. — Das abnorme Verhalten des Styrols soll genauer untersucht werden.

Die folgende Tabelle II, die einen Überblick über die mit den Styrolen erhaltenen Resultate gibt, ist ähnlich angeordnet wie die erste, nur haben wir die Namen

---

<sup>1)</sup> Auch aus der neuesten Abhandlung von Stobbe und Posnjak (diese Annalen 371, 259 [1910]) läßt sich keine Erklärung ableiten, ebensowenig aus den anschließenden Arbeiten.

der Verbindungen fortgelassen, da sie sich aus den Formeln ohne weiteres ergeben, und dafür die wechselnden Bruttoformeln angegeben.

Die „Normalwerte“ für die Verbrennungswärmen der Styrole sind in folgender Werte abgeleitet worden:

Die Differenz der Verbrennungswärmen beträgt bei den beiden Kohlenwasserstoffen ohne aktive Konjugation, dem Phenylbuten und dem Phenylpenten, 156 kg-cal pro Mol. Beim Styrol,  $\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Äthylstyrol, die sämtlich eine ungestörte Konjugation besitzen, beträgt der Unterschied das eine Mal 155 und das andere Mal 156 kg-cal pro Mol. Man kann demnach als Mittelwert die Zahl 156 annehmen, die bekanntlich auch in vielen anderen homologen Reihen als thermisches Äquivalent für  $\text{CH}_2$  gefunden worden ist (siehe oben). Nimmt man nun wieder, wie bei den Terpenen, willkürlich die Verbindungen ohne ein aktives konjugiertes System als thermisch normal an und geht von dem für das Phenylbuten gefundenen Wert — 1354 kg-cal pro Mol — aus, der auf vier gut übereinstimmenden Messungen beruht, so kann man für die homologen Körper folgende Reihe von „Normalwerten“ aufstellen:

$\text{C}_8\text{H}_8$	$\text{C}_9\text{H}_{10}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$
1042	1198	1354	1510	1666

Auf diese Werte sind die gefundenen, wie in Tabelle I, bezogen worden.

Bei der Betrachtung der Tabelle fällt zunächst auf, daß die Verbrennungswärmen innerhalb viel engerer Grenzen schwanken als bei den Terpenen. Das ist, wie bereits angedeutet wurde, durchaus verständlich, denn alle diese Verbindungen enthalten die unverändert bleibende Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5$ , die wie eine tote Last durch alle Untersuchungen hindurch mitgeschleppt wird und die zu studierenden Unterschiede gegenüber der gesamten Verbrennungswärme verkleinert. Die molekularen Verbrennungswärmen der untersuchten Styrole liegen zwischen 1035 und 1665 kg-cal. Davon kommen nach E. Fischer

Tabelle II.

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Abweichung von den Normalwerten der			
			Verbrennungswärme	Molekularrefraktion	Molekulardispersion	Proz.
1		C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	- 7	+ 1,01	+ 0,61	+ 40
2		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	- 8	+ 1,25	+ 0,71	+ 43
3		C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	- 8	+ 1,10	+ 0,82	+ 47
4		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	- 4	+ 0,64	+ 1,7	+ 29
5		C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	- 6	+ 0,75	+ 1,7	+ 30
6		C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	+ 1	+ 0,60	+ 1,1	+ 18
7		C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	- 1	+ 0,50	+ 1,0	+ 21
8		C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	[0] <sup>1)</sup>	+ 0,13	+ 0,3	—
9		C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	± 0	+ 0,05	+ 0,1	+ 10

<sup>1)</sup> Grundwert.

und Wrede (erste Arbeit) auf das Phenyl 722 kg-cal; die tote Last beträgt also im ungünstigsten Falle nicht weniger als 70 Proz., im günstigsten immerhin noch 43 Proz. des Gesamtwertes.

Trotz dieser ungünstigen Verhältnisse tritt jedoch auch bei den Styrolen das allgemeine Gesetz unverkennbar zutage, daß *ceteris paribus* die Bildung einer Konjugation die Verbrennungswärme sinken läßt, denn das Styrol und seine Homologen mit unverzweigter Seitenkette haben eine gegen die Theorie um 0,6—0,7 Proz. zu niedrige Verbrennungswärme. Dieser Befund stimmt vorzüglich zu den Beobachtungen von Stohmann und Langbein (vgl. unsere erste Mitteilung), die entsprechend bei den Phenylallylderivaten um 0,5—0,8 Proz. niedrigere Verbrennungswärmen fanden, als bei den isomeren Phenylpropenylverbindungen.

Wir möchten übrigens hervorheben, daß die von uns gefundene Differenz unabhängig ist von der immerhin mit einer kleinen Unsicherheit behafteten Berechnung der Normalwerte, denn sie ergibt sich direkt, wenn man die Verbrennungswärmen der beiden isomeren Substanzen:  $\beta$ -Äthylstyrol (Nr. 3) und Phenylbuten (Nr. 8) miteinander vergleicht.

Es wird natürlich niemandem einfallen, die Konstitution eines dieser Kohlenwasserstoffe calorimetrisch feststellen zu wollen, da in diesem Falle die spektrochemische Methode nicht nur einfacher ist, sondern auch weit sicherere Resultate liefert. Um so interessanter sind dafür die von uns erhaltenen Zahlen in theoretischer Hinsicht, denn es spricht sich in ihnen ein weitgehender Parallelismus zwischen thermischen und optischen Eigenschaften aus.

Wir erwähnten bereits bei der Besprechung des  $\alpha$ -Phellandrens den eigentümlichen Einfluß, den „Störungen“ eines konjugierten Systems nach neuesten Forschungen ausüben. Vergleicht man daraufhin die verschiedenen Zahlenreihen der Tabelle, so findet man eine,



mitunter geradezu überraschende Analogie der Erscheinungen.

Die optische und thermische Anomalie ist bei den Styrolen mit ungestörter Konjugation am stärksten. Eine einfache zentrale Störung des konjugierten Systems drückt sämtliche Anomalien auf  $\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$  des ursprünglichen Betrages herab. Tritt noch eine weitere seitliche Störung hinzu (Trimethylstyrol), so verschwindet die thermische Anomalie völlig, die Exaltation der Refraktion wird auf einen verhältnismäßig geringen Betrag herabgesetzt, und nur die Molekulardispersion, die, wie an anderer Stelle ausführlicher dargelegt worden ist, gegen störende Einflüsse weniger empfindlich ist, bleibt noch ziemlich stark erhöht.

Im einzelnen sei noch auf das  $\beta, \beta$ -Diäthylstyrol (Nr. 7) hingewiesen. Sein optisches Verhalten ist insofern auffallend, als man von einem Körper, dessen konjugiertes System nur eine seitliche Störung aufweist, eine stärkere Anomalie der Refraktion und Dispersion erwarten sollte. Es wurde daher seinerzeit die Vermutung geäußert, daß vielleicht die Atomgruppierung:



die optischen Eigenschaften einer Verbindung stärker verändere als das kleinere Radikal:



Es ist nun sehr bemerkenswert, daß auch das thermische Verhalten durch diese Atomgruppe anscheinend in besonderem Maße beeinflusst wird.

Direkt tritt die Wirkung von Störungen der Konjugation auf das thermische Verhalten der Substanzen zutage, wenn man wieder die Verbrennungswärmen isomerer Verbindungen miteinander vergleicht. Wir stellen daher zum Schluß nochmals sämtliche an den Styrolen ausgeführten Messungen — in Kilogrammkalorien pro

Mol — in der folgenden Tabelle zusammen, die keiner weiteren Erläuterung bedarf.

Bruttoformel	Ungestörte Konjugation	Gestörte Konjugation	Keine Konjugation
$C_8H_8$	Styrol 1035	—	—
$C_9H_{10}$	$\beta$ -Methylst. 1190	$\alpha$ -Methylst. 1194	—
$C_{10}H_{12}$	$\beta$ -Äthylst. 1346	$\alpha, \beta$ -Dimethylst. 1348	Phenylbuten 1354
$C_{11}H_{14}$	—	Trimethylst. 1511	Phenylpenten 1510
$C_{12}H_{16}$	—	$\beta, \beta$ -Diäthylst. 1665	—

Die Unterschiede in den Zahlenwerten sind zwar klein, aber sie liegen außerhalb der Fehlergrenzen und sämtlich nach der richtigen Seite, so daß an ihrem Vorhandensein nicht zu zweifeln ist.

Neben der Regel, daß von isomeren, mehrfach ungesättigten Verbindungen nach allen bisherigen Beobachtungen diejenigen, die ein konjugiertes System enthalten, die geringsten Verbrennungswärmen besitzen, scheint demnach die zweite Gesetzmäßigkeit zu bestehen, daß der Zutritt von Seitenketten an eine Konjugation den Energieinhalt der Verbindungen etwas erhöht, d. h. ihren Sättigungsgrad vermindert.

Es ist zu erwarten, daß sich in anderen Körpergruppen diese Erscheinung noch deutlicher nachweisen lassen wird; eine nähere Erörterung dieser Verhältnisse die namentlich im Hinblick auf Thieles Theorie der Partialvalenzen Interesse bieten, verschieben wir, bis wir weiteres Material gesammelt haben.

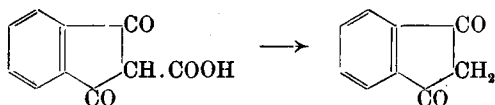
# Synthese höherer Indandione;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer*.

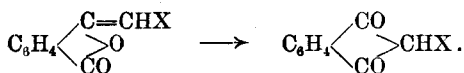
[Aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 21. April 1910.)

Das vom Hydrinden sich herleitende *1,3-Diketo-hydrinden* oder *Indandion* ist zuerst von Wilhelm Wislicenus<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natrium auf Phthalsäureester und Essigester dargestellt worden, wobei die zunächst entstehende Diketohydrindencarbonsäure sich leicht durch Kohlensäureabspaltung in das Diketon umwandelt:



A. Michael und S. Gabriel<sup>2)</sup> hatten schon früher versucht, durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid oder Homologen desselben zu Körpern vom Typus des Indandions zu gelangen. Es stellte sich jedoch später<sup>3)</sup> heraus, daß die erhaltenen Stoffe als Derivate des Phthalids aufzufassen waren. In der Folgezeit wurde in dem Natriummethylat ein Mittel gefunden, um diese Körper in die isomeren Indandion-abkömmlinge umzulagern.<sup>4)</sup>



In anschließenden Untersuchungen<sup>5)</sup> ist dieses Ge-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 593 (1887); diese Annalen **246**, 352 (1886).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 391 (1877).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2521 (1884).

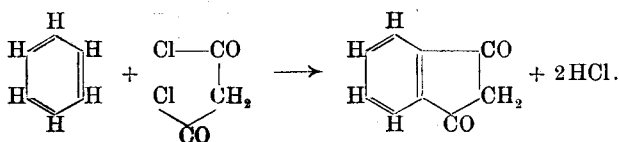
<sup>4)</sup> Gabriel u. Neumann, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 951 (1893).

<sup>5)</sup> W. Wislicenus und A. Kötzle, diese Annalen **252**, 72 (1889). F. Nathanson, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2576 (1893).

biet durch Darstellung zahlreicher Derivate, die entweder das Vorhandensein der beiden Ketogruppen beweisen sollten oder sich auf die sauren Eigenschaften der mittelständigen Methylengruppe gründeten, erweitert worden.

Diese beiden Methoden von Wislicenus und Gabriel sind die wichtigsten Wege zur Gewinnung des Indandions bzw. seiner Derivate. Sie führen nur auf Umwegen zum Ziel.

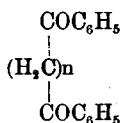
Wir haben nun versucht, durch Einwirkung von Säurechloriden der Dreikohlenstoffreihe auf Benzol und andere Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Körper vom Typus des Indandions *direkt* darzustellen nach dem Schema:



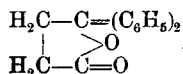
Trotz der vielfachen Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion in der organischen Synthese sind Chloride zweibasischer aliphatischer Säuren wenig in dieser Richtung untersucht worden. In ausführlicher Weise wird der Gegenstand nur in einer Arbeit von V. Auger<sup>1)</sup> behandelt, der das Verhalten einer größeren Anzahl von Chloriden zweibasischer Säuren gegen Benzol und einige Homologe desselben geprüft hat. Auger erhielt dabei nur offene Diketone vom Typus des Dibenzoylmethans

E. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1388 (1895). V. Kaufmann, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 385 (1897). P. Goldberg, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2818 (1900). S. Schloßberg, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2428 (1900).

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 22, 282—368 (1891). Vgl. auch Nöling und Kohn, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 147 (1886). A. Claus, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1374 (1887). Staudinger über Oxalylchlorid, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3566 (1908).



und in einzelnen Fällen, z. B. beim Succinylchlorid, daneben die isomeren Lactone:

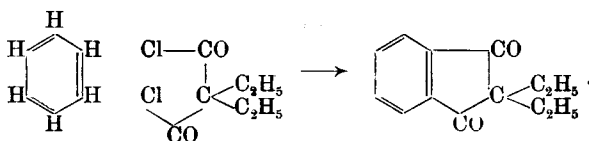


Die Synthese eines ringförmigen Diketons mit Hilfe eines zweibasischen aliphatischen Säurechlorides ist aber noch nicht durchgeführt worden.

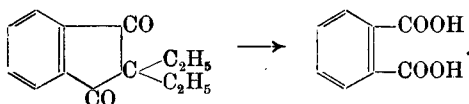
Aus praktischen Gründen haben wir bei unseren Versuchen zunächst das *Diäthylmalonylchlorid* zur Synthese verwendet, weil mit Hinsicht auf das den Diäthylmalonylrest enthaltende Veronal die physiologischen Eigenschaften der zu erwartenden Körper von Interesse erschienen.<sup>1)</sup> Das Diäthylmalonylchlorid erwies sich unter den von uns gewählten Bedingungen sowohl gegen Benzol wie auch gegen Kohlenwasserstoffe der höheren Ringsysteme als außerordentlich reaktiv und es ist uns gelungen, neben anderen Körpern auch eine größere Anzahl zum Teil recht komplizierter Indandione zu isolieren.

Während Auger beim Studium der Einwirkung von Malonylchlorid und Monoäthylmalonylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nur je einen Körper, nämlich die Diketone  $\text{CH}_2:(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}:(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ , erhielt, konnten wir bei Anwendung des Diäthylmalonylchlorides das Auftreten von *drei* verschiedenen Stoffen konstatieren, nämlich eines öligen und zweier fester Körper (Schmelzp.  $90^\circ$  und  $104^\circ$ ). Das Öl hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$  und ist das *Diäthylindandion*, seine Entstehung geht also in folgender Weise vor sich:

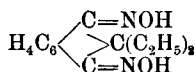
<sup>1)</sup> Verschiedene von den nachfolgend beschriebenen Verbindungen wurden physiologisch untersucht, keine derselben besitzt narkotische Wirkungen.



Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus der Oxydation des öligen Körpers zur Phthalsäure:

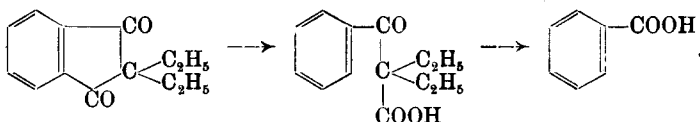


Während aber die Carbonyle des von Wislicenus und Kötze<sup>1)</sup> dargestellten Dimethylindandions,  $C_6H_4(CO)_2$ ,  $C(CH_3)_2$ , sich leicht nachweisen lassen, ist dies beim Diäthylindandion nicht der Fall. Es reagiert weder mit Phenylhydrazin noch mit Semicarbazid. Mit Hydroxylamin tritt das Öl nur sehr schwer in Reaktion, doch konnte hier ein festes Dioxim



gefaßt werden. Die größere Raumerfüllung der beiden Äthylgruppen vermag also die Ketonreaktionen des Körpers sterisch zu beeinflussen.

Beim Erhitzen des Diäthylindandions mit starkem Kali tritt Benzoesäure auf, indem die vermutlich primär sich bildende Benzoyldiäthylelessigsäure, deren Isolierung nicht gelungen ist, weiter gespalten wird:

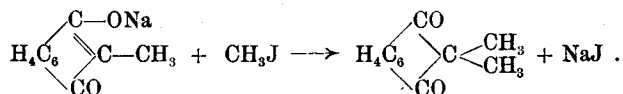


In ganz analoger Weise wird auch das Dimethylindandion von Wislicenus, wie wir festgestellt haben, durch starkes Kali zu Benzoesäure gespalten und auch hierdurch unsere Annahme von den nahen Beziehungen der beiden Körper gestützt. Der Umstand, daß die Di-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 252, 86 (1889).

methylverbindung fest (Schmelzp. 107—108°), das Diäthylderivat dagegen ölig ist, ist kein Grund gegen die analoge Konstitution, da auch sonst Methylderivate häufig höher schmelzen als die entsprechenden Äthylverbindungen.

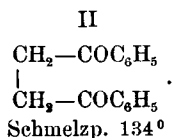
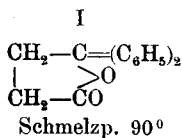
Wir möchten noch bemerken, daß dem intensiv rot gefärbten *Natriumsalz* des *Monomethylindandions*, welches Wislicenus zur Darstellung des Dimethylindandions benutzt hat, jedenfalls die Enolform zuzuschreiben ist. Der Übergang in das weiße Dimethylindandion würde sich dann in folgender Weise vollziehen:



Dagegen sind die von Goldberg<sup>1)</sup> aus dem *Tolyl-diketohydrinden* mit Natriummethylat und Jodmethyl bzw. Jodäthyl erhaltenen *Derivate* gelb gefärbt, so daß sie jedenfalls nicht von der Diketoform herzuleiten sind, wie G. annimmt, sondern von der Enolform:



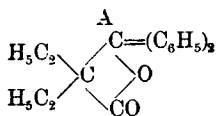
Die bei der Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit Benzol auftretenden beiden festen Körper haben die gleiche Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Auger<sup>2)</sup> hat aus Succinylchlorid und Benzol zwei Isomere von der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  erhalten, von denen er zeigen konnte, daß dem niedriger schmelzenden Formel I, dem höher schmelzenden Formel II zukommt.



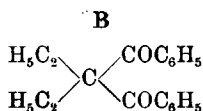
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2821 (1900).

<sup>2)</sup> a. a. O.

Wahrscheinlich sind die beiden von uns gewonnenen festen Körper vom Schmelzpt.  $90^{\circ}$  und  $104^{\circ}$  in derselben Weise zu formulieren,



Schmelzpt.  $90^{\circ}$



Schmelzpt.  $104^{\circ}$

aber eine sichere Entscheidung dieser Frage hat sich nicht herbeiführen lassen. Daß der Nachweis von Keto-gruppen nicht gelang, ließe sich vielleicht auf sterische Behinderung zurückführen; unerklärt bleibt aber der Umstand, daß die beiden Körper keinen auffallenden Unterschied in ihrer Beständigkeit gegen Alkali aufweisen, während man von einem lactonartigen Stoffe der Formel A eine große Empfindlichkeit gegen dieses Agens erwarten sollte. Beide Körper liefern bei der Spaltung durch Alkali Benzoesäure. Aus einem Körper der Formel B können 2 Moleküle entstehen, aus A dagegen nur eines. Es ist beachtenswert, daß der bei  $104^{\circ}$  schmelzende Körper doppelt soviel Benzoesäure liefert, wie sein Isomeres, wenn auch die Ausbeute in beiden Fällen hinter der Theorie erheblich zurückblieb. Dies deutet darauf hin, daß der Körper vom Schmelzpt.  $104^{\circ}$  (B) als *Diäthylidibenzoylmethan*, das Isomere vom Schmelzpunkt  $90^{\circ}$  (A) als *Lacton der  $\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -diphenyl- $\beta$ -oxypropionsäure* aufzufassen ist.

Auger hat aus dem Auftreten zweier Isomeren bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Benzol den Schluß gezogen, daß das Chlorid nicht nur in der asymmetrischen Form, die ihm gewöhnlich zugeschrieben wird<sup>1)</sup>, sondern auch als symmetrische Verbindung zu reagieren vermag. Auf Grund seiner weiteren Versuche hat er den Satz ausgesprochen, daß nur jene Säuren befähigt sind in symmetrischer und asymmetrischer Form

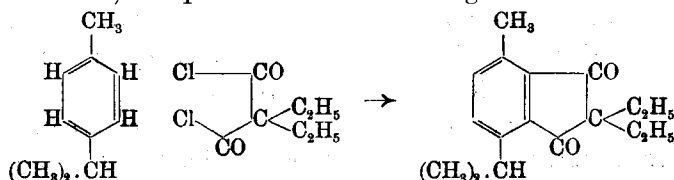
<sup>1)</sup> Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3184 (1889). Diese Annalen 171, 261 (1873).



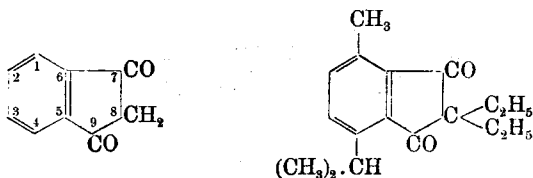
reagierende Chloride zu geben, deren Carbonyl in  $\gamma$ -Stellung zueinander sich befinden, wie z. B. beim Succinyl- und Phthalylchlorid. Diesen Satz können wir nicht bestätigen, da — wie eben erwähnt — bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Benzol ebenfalls zwei Isomere auftreten und die gleichen Verhältnisse, wie wir uns überzeugt haben, auch beim Dimethylmalonylchlorid obwalten. Ob tatsächlich die beiden von uns studierten Säurechloride in zwei isomeren Formen nebeneinander existieren, wollen wir unentschieden lassen. Es wäre auch denkbar, daß ihnen nur eine und zwar die symmetrische Form zukommt und daß das derselben entsprechende Benzolkondensationsprodukt erst unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid in die asymmetrische Verbindung umgelagert würde.

*Hauptprodukt* der Kondensation von Benzol mit Diäthylmalonylchlorid ist das ölige *Diäthylindandion*. Die beiden festen Produkte bilden sich in untergeordnetem Maße. Im experimentellen Teil ist des näheren ausgeführt, daß der Verlauf der Kondensation von den Versuchsbedingungen abhängig zu sein scheint. Das Diäthylindandion entsteht stets, es kann aber je nach Wahl der Mengenverhältnisse einmal von dem Diäthyl-dibenzoylmethan, das andere Mal von dem Lacton, oder auch von beiden gleichzeitig begleitet sein.

Es schien von Interesse, den Verlauf der Reaktion noch an einem anderen vom Benzol hergeleiteten Kohlenwasserstoff zu verfolgen. Wegen seiner Beziehungen zu den Terpenen wurde das Cymol dazu ausersehen. Wider Erwarten verlief hier die Reaktion in viel einfacherer Weise wie beim Benzol, indem nur ein einziges Produkt entstand, entsprechend der Gleichung:

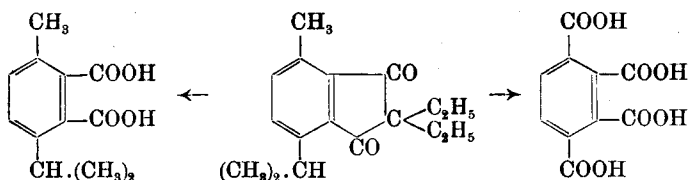


Zur rationellen Benennung dürfte es sich empfehlen, dem bisher kurzweg als „Indandion“ bezeichneten Körper den Namen „Benzindandion“ beizulegen und seine Kohlenstoffatome mit Zahlen zu benennen.



Für die neue Verbindung ergibt sich dann der Name: *1-Methyl-4-isopropylbenz-8-diäthylindandion*. Kurzweg könnte man sie auch als „*Cymoldiäthylindandion*“ bezeichnen und dementsprechend für die später erwähnten aus Diäthylmalonylchlorid und Naphthalin, bzw. Acenaphthen, Anthracen, Phenanthren gewonnenen Diäthylindandione eine Nomenklatur dadurch schaffen, daß man den Namen des betreffenden Kohlenwasserstoffs voranstellt.

Die Konstitution des *Cymoldiäthylindandions* ergibt sich aus dem Verhalten bei der Oxydation. Man hätte erwarten können, daß analog wie beim Benzdiäthylindandion eine substituierte Phthalsäure und zwar die 1-Methyl-4-isopropylphthalsäure entstehen würde. Der Versuch lehrte jedoch, daß die Oxydation weiter geht und ein Gemenge zweier Säuren gebildet wird, von denen eine in einigermaßen reinem Zustande gewonnen und als *v-Benzoltetracarbonsäure*, *Prehnitsäure* identifiziert werden konnte.

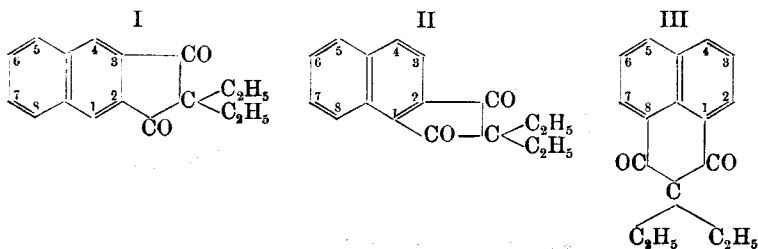


Die Kenntnis dieses Abbaus zeigte sich bei einer späteren Konstitutionsbestimmung von Wert.

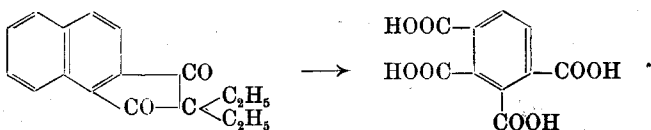
Wir haben nun der Reihe nach Kohlenwasserstoffe immer höherer Ringsysteme in die Untersuchung ein-

bezogen. Je komplizierter das Ringsystem, desto schwieriger gestaltete sich die sichere Konstitutionsermittlung, da alsdann die Möglichkeit zahlreicher Isomeriefälle vorliegt.

So lieferte die *Kondensation von Naphthalin mit Diäthylmalonylchlorid* gleichzeitig drei isomere Stoffe  $C_{17}H_{16}O_2$  von ganz verschiedenem Habitus. Der eine (A) ist ein fester, weißer Körper von großer Krystallisationsfähigkeit, der bei  $120,5-122^\circ$  schmilzt, der zweite ein ebenfalls fester, aber gelber Körper vom Schmelzp.  $79-81^\circ$  (B) und der dritte ein schweres gelbes Öl (C), das nicht krystallisiert. Die Theorie sieht auch tatsächlich die Bildung dreier isomerer Verbindungen voraus.



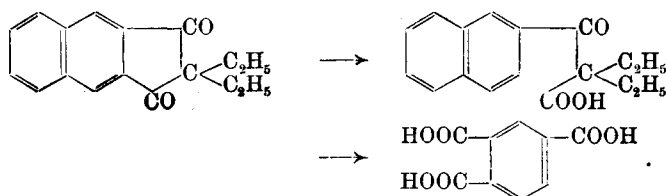
Um Einblick in die Konstitution der drei Reaktionsprodukte zu gewinnen, wurde ein oxydativer Abbau vorgenommen. Derselbe lieferte bei der Substanz B eine Säure, die identisch war mit der beim Abbau des Cymoldiäthylindandions entstandenen *v*-Benzoltetracarbonsäure. Diese kann aber nur entstehen aus einem Körper der Formel II.



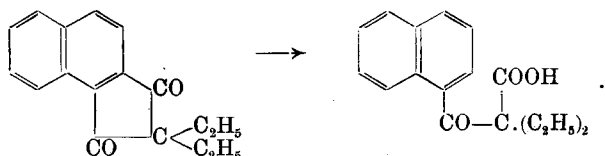
Somit ist dem Körper B (Schmelzp.  $79-81^\circ$ ) die Formel II zuzuschreiben, er ist *1,2-Naphthdiäthylindandion* zu benennen.

Für die verbleibenden Stoffe A und C kommen jetzt nur noch die Formeln I und III in Betracht. Durch

direkte Oxydation der beiden Substanzen ließ sich eine Wahl zwischen diesen beiden Formeln nicht treffen. Die Entscheidung konnte aber auf anderem Wege herbeigeführt werden. Der Körper A wird nämlich beim Behandeln mit Alkali unter Aufnahme von einem Molekül Wasser zu einer Säure von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{18}O_3$  aufgespalten. Es gelang nun durch Oxydation dieser Säure die 1,2,4-Benzoltricarbonsäure zu erhalten. Da Formel II vergeben ist und Formel III die Bildung der 1,2,4-Benzoltricarbonsäure (Trimellithsäure) nicht zuläßt, folgt hieraus, daß der Körper A die Formel I besitzt, also als 2,3-Naphthdiäthylindandion und die daraus durch Wasseraufnahme entstehende Säure als  $\beta$ -Naphthoyldiäthyl-essigsäure aufzufassen ist.



Auch Körper B — das 1,2-Naphthdiäthylindandion — gibt mit Alkali eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{18}O_3$ , welche mit der aus Körper A erhaltenen isomer ist. Unter der Voraussetzung, daß die Öffnung des Ringes in beiden Fällen analog verläuft und zu substituierten Essigsäuren führt, muß hier die  $\alpha$ -Naphthoyldiäthyl-essigsäure vorliegen.

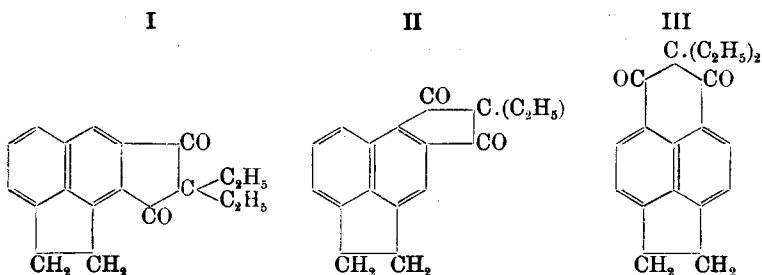


Für das Öl C verbleibt demnach nur noch die Formel III. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme kann darin erblickt werden, daß das Öl im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren durch Alkali nicht aufspaltbar ist, wodurch es sich konstitutiv deutlich von

ihnen unterscheidet. Dies läßt darauf schließen, daß hier ein anderes und zwar beständigeres Ringsystem wie in den beiden festen Isomeren vorliegt, eine Annahme welcher die Formel III Rechnung trägt. Obzwar dieser Formel zufolge kein echtes Indandionderivat vorliegt, wollen wir das Öl der Einheitlichkeit halber als *1,8-Naphthdiäthylindandion* bezeichnen.

Es sei hier noch auf den interessanten Unterschied der Körperfarbe der beiden festen Naphthdiäthylindandione hingewiesen, der mit der Stellungsisomerie der Stoffe zusammenzuhängen scheint.

Auch das *Acenaphthen* lieferte zwei isomere *Acenaphthdiäthylindandione*, für welche eine ganze Anzahl von Formeln in Betracht gezogen werden könnten. Von vornherein sind aber diejenigen auszuschneiden, in denen Wasserstoff des aliphatischen Restes  $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-$  substituiert ist, denn die Aluminiumchloridsynthese führt zum Ersatz von Wasserstoff der *aromatischen* Komplexe. Für diese Annahme spricht auch die leichte Oxydierbarkeit der beiden Stoffe, wobei Gemenge chinonartiger und saurer Produkte entstehen. Es verbleiben dann für die beiden Körper nur noch drei Formeln:

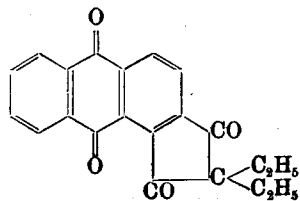
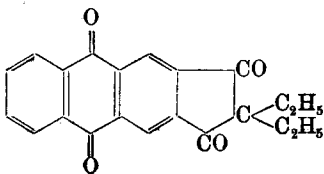
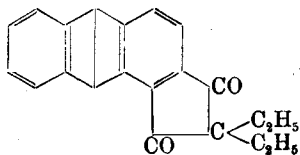
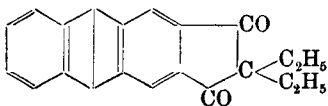


Von diesen hat die letzte, bei welcher Substitution des Acenaphthens in der Peristellung angenommen, auszuschneiden. Ein derartiger Körper sollte nämlich — nach den in der Naphthalinreihe gemachten Erfahrungen — gegen Alkali beständig sein, während die beiden von uns erhaltenen Acenaphthdiäthylindandione dadurch zu Säuren

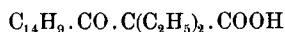
aufgespalten werden, die wir als *Acenaphthdiäthylindandion-säuren* bezeichnen.

Auch die beiden *Acenaphthdiäthylindandione* unterscheiden sich ebenso wie die zwei festen Naphthdiäthylindandione schon äußerlich durch ihre Körperfarbe; das höher schmelzende (Schmelzp. 153—155°) ist nur schwach, das andere (Schmelzp. 109—111°) intensiv gelb gefärbt. Vermutlich sind die Körper denen in der Naphthalinreihe analog konstituiert, man wird daher nicht fehlgehen, wenn man dem schwach gefärbten *Acenaphthdiäthylindandion* die Konstitution I zuschreibt, die der des weißen 2,3-Naphthdiäthylindandions (Schmelzp. 122°) entspricht, dem intensiv gelb gefärbten die Formel II gibt, die der des gelben 1,2-Naphthdiäthylindandions (Schmelzpunkt 81°) analog ist.

Bei der *Kondensation des Diäthylmalonylchlorids mit Anthracen* wie mit anderen höheren Kohlenwasserstoffen haben wir stets nur einen wohldefinierten Körper erhalten. Da das mit Anthracen gewonnene Produkt  $C_{14}H_8=C_7H_{10}O_2$ , welches bei 104—105° schmilzt, glatt ein Chinon von der Zusammensetzung  $C_{14}H_8O_2=C_7H_{10}O_2$  (Schmelzp. 193—194°) liefert, ist die Mesostellung des Kohlenwasserstoffs demnach unbesetzt geblieben. Für dieses *Anthracendiäthylindandion* und sein Chinon kommen daher nur je zwei Formeln in Betracht.

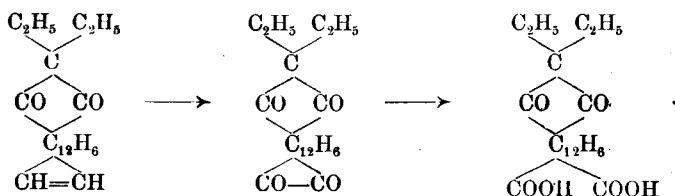


Das *Anthracendiäthylindandion* läßt sich durch Behandlung mit Alkali zu einer prachtvoll goldgelben Säure von der Formel  $C_{21}H_{20}O_3$  aufspalten, die wir analog wie beim Acenaphthen als *Anthracendiäthylindandionsäure* zu bezeichnen vorschlagen. Es ist wohl anzunehmen, daß die Spaltung analog wie in der Benzol- und Naphthalinreihe zu einer substituierten Essigsäure geführt hat, daß dem Produkt also die Konstitution

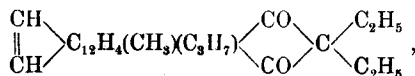


zuzuschreiben ist.

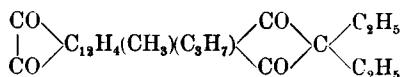
Ähnlich wie beim Anthracen liegen die Verhältnisse beim *Phenanthren*; es konnte nur ein Körper isoliert werden, von dem wir zeigen konnten, daß auch hier die Mesostellung unbesetzt geblieben ist. Das *Phenanthrendiäthylindandion* läßt sich nämlich in ein Chinon überführen, das bei weiterer Oxydation zu einer der Diphenensäure entsprechenden Verbindung aufgespalten wird.



Auch das Reten (Methylisopropylphenanthren) lieferte ein *Retendiäthylindandion*



das sich analog wie das Phenanthrendiäthylindandion in ein *Chinon*

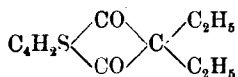


überführen ließ. Eine nähere Bestimmung der Konstitution ist hier noch schwieriger, da schon die Konstitution des Retens selbst nicht sicher ermittelt ist.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Lux, Monatsh. 29, 763 (1908).

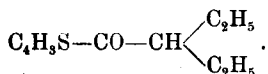
Schließlich dehnten wir die Reaktion noch auf heterocyclische Ringsysteme aus. Stickstoffhaltige Ringe wie Pyridin und Chinolin wirken auf Diäthylmalonylchlorid Salzsäure abspaltend, indem sich das Chlorhydrat der angewandten Base ausscheidet. Der Verlauf dieser Reaktion konnte bisher nicht gründlich studiert werden.<sup>1)</sup> Auch bei Anwendung von Aluminiumchlorid trat Abscheidung von salzsaurem Pyridin oder Chinolin ein, ohne daß eine Kondensation der Komponenten beobachtet werden konnte.

Mehr Erfolg wurde mit Thiophen erzielt, wenn auch die Reaktion anders verlief, als in Hinblick auf die Ähnlichkeit desselben mit dem Benzol zu erwarten war. Es wurden hierbei nämlich nicht drei, sondern nur zwei Stoffe isoliert, von denen sich keiner als das erwartete Thiophendiäthylindandion



erwies.

Die eine der beiden isolierten Verbindungen, ein Öl von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OS}$ , besitzt jedenfalls die Konstitution

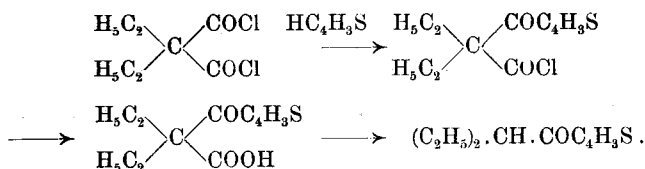


Ihre Entstehung erklärt sich leicht unter Berücksichtigung der Beobachtungen von Auger. Dieser Forscher hat in der mehrfach zitierten Arbeit angegeben, daß Chloride zweibasischer Säuren wie z. B. Malonyl- und Äthylmalonylchlorid mitunter nur ein Atom Chlor gegen den Benzolrest austauschen, während das andere Chloratom bei den darauffolgenden Operationen durch Hydroxyl ersetzt wird. Er erhielt dann entweder die zu erwartenden Ketonsäuren, oder die unter Kohlen-

<sup>1)</sup> Vgl. Einhorn, diese Annalen 359, 170 (1908.)

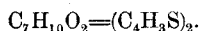


dioxydabspaltung daraus resultierenden Ketone. Es ist anzunehmen, daß die Kondensation mit Thiophen ähnlich vonstatten gegangen ist.

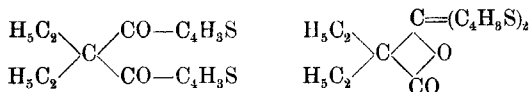


Bezeichnet man den Rest  $-\text{CO}.\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  als „*Thiophenoyl*“, entsprechend dem Ausdruck „Benzoyl“, so ist die Verbindung mit dem Namen *Diäthylthiophenoylmethan* zu belegen.

Das andere Produkt, welches bei der Kondensation mit Thiophen isoliert werden konnte, krystallisiert gut, schmilzt bei  $152-153^\circ$  und hat die Zusammensetzung



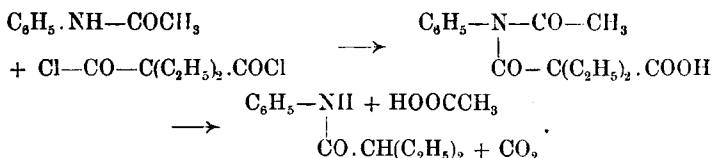
Für diese Verbindung kommen die beiden Formeln



in Frage. Wir möchten, ohne einen direkten Beweis erbracht zu haben, der ersten Formulierung den Vorzug geben, weil das Diäthylmalonylchlorid in der Regel in der symmetrischen Form reagiert. Die Verbindung wäre alsdann als *Diäthyläthiophenoylmethan* zu benennen.

Es sei erwähnt, daß auch das Verhalten des Diäthylmalonylchlorids gegen verschiedene Derivate des Benzols untersucht wurde. Mit Nitrobenzol und Phenylsenföl fand überhaupt keine Einwirkung statt. Mit Acetanilid trat wohl eine träge Reaktion ein, die aber zu keinem ringförmigen Körper führte. Als Hauptprodukt trat das von Freund und Herrmann<sup>1)</sup> beschriebene *Diäthyllessigsäureanilid* auf, welches man durch folgenden Reaktionsverlauf entstanden denken kann.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 191 (1890).



Das Anilid scheint sich ferner teilweise in *Anilin* und *Diäthyllessigsäure* zu spalten, da diese Substanzen aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden konnten.

Sowohl die Indandione wie die durch Spaltung derselben erhaltenen Ketonsäuren lösen sich in konz. Schwefelsäure mit charakteristischen, teils prächtigen Farbtönen auf. Am Schlusse der Abhandlung sind diese Farbreaktionen tabellarisch zusammengestellt, wo auch auf die dabei auftretenden Regelmäßigkeiten hingewiesen ist.

### Experimenteller Teil.

Das zu den Untersuchungen verwendete Diäthylmalonylchlorid<sup>1)</sup> hat uns die Firma E. Merck in Darmstadt gütigst zur Verfügung gestellt.

#### Kondensation mit Benzol.

Der Verlauf der Reaktion ist abhängig von dem angewandten Mengenverhältnis der beiden Komponenten.

Das *Diäthylindandion* entsteht als Hauptprodukt und in bester Ausbeute, wenn *molekulare* Mengen von Benzol

<sup>1)</sup> Zur Identifizierung kleiner Mengen des Chlorids eignet sich das Anilid, welches beim Vermischen mit Anilin sich sofort abscheidet und durch Waschen mit Wasser und Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird. Nadeln vom Schmelzpunkt 216—217°.

0,1272 g gaben 10,7 ccm Stickgas bei 22° und 717 mm Druck.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	9,03	8,93

Ebenso wirkt  $\alpha$ -Naphthylamin in Schwefelkohlenstofflösung heftig auf das Chlorid ein und liefert einen festen Körper, der in Alkohol schwer löslich ist und daraus in weißen Nadelchen krystallisiert, die bei 227° ohne Zersetzung schmelzen.

und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung zur Einwirkung gebracht werden. In untergeordnetem Maße entsteht dabei zugleich das *Diäthylidibenzoylmethan* vom Schmelzp. 104°.

Als einmal auf 1 Mol. des Chlorids 2 Mol. Benzol in Schwefelkohlenstofflösung zur Einwirkung kamen, trat die Bildung des öligen Indandionderivates etwas zurück, dafür entstand ein fester Körper in besserer Ausbeute als vorher, der sich aber als das bei 90° schmelzende *Lacton* erwies.

Wurden die Versuchsbedingungen endlich so variiert, daß ein großer Überschuß an Benzol zur Anwendung gelangte, indem dasselbe gleichzeitig als Lösungsmittel diente, dann trat das Diäthylindandion noch mehr zurück, obwohl dasselbe noch immer das Hauptprodukt blieb. Daneben entstanden gleichzeitig beide Isomere vom Schmelzp. 90 und 104°.

Letztere Kondensation sei zunächst beschrieben.

*A. Kondensation von Benzol mit Diäthylmalonylchlorid unter Verwendung von überschüssigem Benzol als Lösungsmittel.*

59,1 g Diäthylmalonylchlorid (0,3 Grammoll), in 100 ccm trockenem Benzol gelöst, wurden in mehreren Portionen zu 60 g käuflichem Aluminiumchlorid hinzugefügt, wobei heftige Reaktion eintrat. Die Mischung blieb über Nacht stehen und wurde dann mit Eis zersetzt. Wasserdampf trieb zunächst Benzol und etwas nicht umgesetztes Diäthylmalonylchlorid über. Sobald das Destillat milchig getrübt war, wechselte man die Vorlage und destillierte so lange, bis die Wassertropfen nur schwach opalisierten, was nach mehreren Stunden eintrat. Im Kolben verblieb ein schweres Öl, über dessen weitere Verarbeitung unten berichtet ist. Die mit Wasserdampf übergegangenen angenehm aromatisch riechenden Anteile wurden in Äther aufgenommen und mit Chlorealcium getrocknet. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert.

Die Hauptmenge, ein hellgelbes, leichtflüssiges Öl, destillierte rasch und regelmäßig von 143—156° bei 10 mm Druck. Von 156—175° verlangsamte sich die Destillation, worauf bis 230° rote und sehr dicke Öle folgten. Das Gesamtgewicht der destillierten Fraktionen betrug 14,5 g.

Die Öle erwiesen sich schwach halogenhaltig. Die Analyse der Fraktion 143—156° zeigte, daß das *Benzdiäthylindandion* vorlag.

0,1825 g gaben 0,5179 CO<sub>2</sub> und 0,1276 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	77,18	77,39
H	6,98	7,82

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen, im Kolben zurückgebliebenen Produkte wurden ebenfalls in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bei 26 mm Druck destilliert.<sup>1)</sup> Es wurden vier Fraktionen aufgefangen und zwar:

I. 156—182°.

II. 182—195° (Neigung zur Konstanz bei 182°).

III. 195—225°.

IV. 225—240° (Hauptfraktion, Neigung zur Konstanz bei 231°).

Das Gesamtgewicht dieser gelb gefärbten Fraktionen betrug 31,5 g. Über 240° gingen rote, dicke Öle über.

Die beiden Fraktionen III und IV, welche nach einigen Tagen vollständig krystallinisch erstarrt waren, wurden in absolutem Alkohol gelöst, wobei viel Substanz in der Lösung zurückblieb und nur 4,9 g eines weißen, krystallinischen Produktes sich ausschieden. Letzteres war nicht einheitlich, sondern ein Gemenge zweier ver-

<sup>1)</sup> Hier wie bei den anderen noch zu beschreibenden Kondensationen, erwies es sich als notwendig, die letzten Reste Äther durch Erwärmen mit freier Flamme zu entfernen, da derselbe von der dicklichen Ölmasse hartnäckig zurückbehalten wird und beim Beginn der Vakuumdestillation starkes Übersäumen verursacht.

schiedener Stoffe, die durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol voneinander getrennt werden konnten. Der schwerer lösliche wurde in dicken, glänzenden, weißen Nadeln (3 g) erhalten, die bei 103—104° zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen. Der in heißem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer lösliche Körper hat die Zusammensetzung des *Diäthylidibenzoylmethans*.

I.	0,1702 g	gaben	0,5079 CO <sub>2</sub>	und	0,1143 H <sub>2</sub> O.
II.	0,1659 g	„	0,4944 CO <sub>2</sub>	„	0,1103 H <sub>2</sub> O.
			Ber. für		Gef.
			C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C			81,36	81,39	81,27
H			7,19	7,51	7,44

Die Mutterlaugen dieses Körpers schieden bei längerem Stehen 1,6 g feste Substanz aus, die beim nochmaligen Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in weißen zu Büscheln vereinigten Spießen vom Schmelzp. 89—90° herauskam. Ihre Analyse weist auf das isomere *Lacton der α-Diäthyl β-diphenyl-β-oxypropionsäure* hin.

I.	0,1816 g	gaben	0,5426 CO <sub>2</sub>	und	0,1238 H <sub>2</sub> O.
II.	0,1174 g	„	0,3498 CO <sub>2</sub>	„	0,0789 H <sub>2</sub> O.
			Ber. für		Gef.
			C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C			81,36	81,49	81,25
H			7,19	7,63	7,52

Fraktion I und II wurden auch nach monatelangem Stehen nicht fest, ebensowenig die über 240° siedenden roten Öle. Die Analyse der Fraktion II, die ziemlich konstant bei 182° siedete, weist darauf hin, daß eine Lösung der festen Körper in dem gleichzeitig auftretenden öligen Indandion vorliegt, welch letzteres durch die Wasserdampfdestillation nicht vollständig abtreibbar zu sein scheint.

	0,1252 g	gaben	0,3604 CO <sub>2</sub>	und	0,0892 H <sub>2</sub> O.
			Ber. für	Gef.	Ber. für
			C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
C			77,18	78,50	81,36
H			6,98	7,97	7,19

B. *Kondensation molekularer Mengen von Benzol und Diäthylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstoff.*

59,1 g Diäthylmalonylchlorid und 24 g trocknes Benzol (0,3 Mol) wurden in 75 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und portionsweise ziemlich rasch zu 60 g Aluminiumchlorid zugegeben. Verlauf und Aufarbeitung dieser Kondensation war der vorigen ganz ähnlich. Bei der Dampfdestillation ging zunächst Schwefelkohlenstoff und ein wenig überschüssiges Säurechlorid über, dann folgte ein aromatisch riechendes Öl; ein anderer, nicht flüchtiger Teil des Reaktionsproduktes blieb im Kolben zurück.

Das überdestillierte Öl wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers folgte eine Destillation bei 10 mm Druck, die 32,5 g an Destillat ergab. Die Hauptmenge davon siedete zwischen 147—156° und zeigte bei 151—153° Neigung zur Konstanz. Bei 185° wurde die Destillation unterbrochen und es verblieb nur ein sehr geringer Rückstand im Kolben. Das von 147—156° übergegangene Öl ergab folgende Werte, die das Vorliegen des *Benzdiäthylindandions* beweisen.

0,1333 g gaben 0,3749 CO<sub>2</sub> und 0,0890 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	77,18	76,68
H	7,01	7,47

Das Öl war von klarer, hellgelber Farbe, leichtflüssig und von angenehmem aromatischem Geruch. Es reagierte neutral, zeigte sich schwach halogenhaltig und wurde auch beim Einstellen in die Kältemischung nicht fest. Spez. Gew. 1,062 bei 15°.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen, mit Äther extrahierten und getrockneten Anteile destillierten in der Hauptmenge von 220—250° bei 10 mm Druck als gelbes, schwerflüssiges Öl (23,0 g). Nach mehrwöchentlichem Stehen schieden sich daraus insgesamt 2,3 g des bei 104° schmelzenden Körpers ab; von dem bei 89—90° schmelzenden Isomeren konnte nichts isoliert werden.

C. *Kondensation von 1 Mol. Diäthylmalonylchlorid mit 2 Mol. Benzol in Schwefelkohlenstoff.*

In der Hoffnung, bei Anwendung der theoretisch erforderlichen Mengenverhältnisse etwas reichlichere Mengen der festen Körper zu erhalten, wurden 39,4 g Diäthylmalonylchlorid (0,2 Mol) und 32 g Benzol (0,4 Mol) mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff gemischt und durch 40 g Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch A.

Es wurden 13 g mit Wasserdampf flüchtigen Öls erhalten, das dieses Mal bei Atmosphärendruck destilliert wurde. Die Hauptmenge ging unzersetzt bei 259° über, doch ist die ein reineres Produkt liefernde Vakuumdestillation vorzuziehen.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkte lieferten bei der Vakuumdestillation 24 g eines dicken, gelben Destillats, das bald sehr konsistent wurde, aber erst nach etwa einem Monat krystallinisch erstarrte. Das erstarrte zunächst schmierige Material wurde auf Ton langsam hart und ergab dann, aus Alkohol umkrystallisiert, 3,8 g eines weißen Pulvers, das zunächst unscharf von 72—76° schmolz und nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 80° weich wurde, um bei 82—83° zu schmelzen. Es liegt nach allen Eigenschaften der unter A beschriebene Körper vom Schmelzp. 89—90° in nicht ganz reinem Zustand vor. Das Isomere vom Schmelzp. 103—104° war bei diesem Ansatz nicht aufzufinden.

*Untersuchung des Benzdiäthylindandions.*

a) *Versuche zum Nachweis der Carbonyle.* Der direkte Nachweis derselben bot Schwierigkeiten. Mit Phenylhydrazin wie mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat trat keine Reaktion ein.

Mehr Erfolg brachte die Darstellung des *Oxims* in stark alkalischer Lösung nach Auwers.<sup>1)</sup> 1 g Öl wurde

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 609 (1889).

mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Stangenkali bei Gegenwart von wenig Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei unter intensiver Gelbfärbung das Öl zum Teil in Lösung ging. Nach dem Abfiltrieren des ungelösten Öles fiel beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelbes Öl aus, das nach 3 Tagen zu erstarren begann. Auf Ton hinterblieben 0,2 g eines krystallinischen weißen Pulvers. Nach dem ziemlich verlustreichen Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Dioxim bei 142—144°. Es war in Alkali löslich.

0,0552 g gaben 0,1363 CO<sub>2</sub> und 0,0360 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	67,17	67,35
H	6,95	7,30

Ein zweiter in gleicher Weise unternommener Versuch lieferte beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelbes Öl, das nach einigen Wochen noch nicht erstarrt war.

b) *Oxydation des Diäthylindandions*. 1 g Öl wurde mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 7 Stunden im Einschlußrohr auf 130—140° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine grüne Flüssigkeit, schied nach einigem Stehen 0,5 g eines krystallinischen Körpers von sauren Eigenschaften ab, der zunächst durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Nach der Sublimation schmolz die Substanz bei 129° und erwies sich als Phthalsäureanhydrid.

c) *Spaltung des Diäthylindandions mit Alkali*. Dasselbe ist gegen alkoholisches Kali sehr beständig. Weder beim Kochen auf dem Wasserbade noch beim 6stündigen Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° konnte eine Veränderung konstatiert werden. Dagegen gelang eine Aufspaltung mit starkem wäßrigen Kali.

1 g Öl wurde mit 3—4 ccm konz. Kalilauge (1:1) im Reagensglas erhitzt. Beim starken Einkochen der Flüssigkeit schied sich ein festes Kaliumsalz ab. Seine wäßrige Lösung gab mit Salzsäure eine weiße, zum Teil



ölige Fällung, die nach kurzer Zeit vollständig krystallinisch wurde und sich als *Benzoessäure* erwies.

Gelegentlich eines Versuches, die Carbonyle des öligen Indandions mit Natrium in alkoholischer Lösung zu reduzieren, trat ebenfalls Aufspaltung unter Bildung von *Benzoessäure* ein.

*Spaltung der beiden Isomeren  $C_{19}H_{20}O_2$  vom Schmelzpt. 90 und 104° durch Alkali.*

Jedes der beiden Kondensationsprodukte wurde im Reagensglas mit konz. Kalilauge (1:1) gekocht. Nach kurzer Zeit schied sich ein festes Kalisalz ab, welches in Wasser gelöst und durch Ausäthern von Schmierens befreit auf Zusatz von Salzsäure eine krystallinische Fällung lieferte, die sich bei beiden Spaltungen als *Benzoessäure* erwies. 1 g des bei 89–90° schmelzenden Körpers ergab bei dieser Operation 0,15 g *Benzoessäure*, 1 g des bei 104° schmelzenden die doppelte Menge.

#### Kondensation mit Cymol.

26,8 g Cymol (ex oleo cumini, Merck) und 39,4 g Diäthylmalonylchlorid (0,2 molekulare Mengen) wurden in 70 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und auf 40 g Aluminiumchlorid geschüttet. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde am nächsten Tage mit Eis zersetzt und Dampf durchgeblasen, wobei außer Schwefelkohlenstoff und wenig Säurechlorid fast keine öligen Produkte übergingen. Der Destillationsrückstand wurde in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers zunächst im Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage bei 9 mm Druck bis 235° destilliert. Das Destillat war ein hellgelbes, leichtflüssiges, auch nach mehreren Tagen nicht erstarrendes Öl (29,5 g), das sich bald dunkel färbte. Im Destillierkolben verblieb eine dunkle schmierige Masse.

Das Destillat wurde nun im Vakuum fraktioniert. Durch nochmalige Destillation der Fraktion von 165 bis

175° (10 mm), die sich als halogenhaltig erwies, ließ sich sodann ein von 174,5—180° bei 15 mm Druck siedendes Öl von gelber Farbe und schwach brenzlichem Geruch abscheiden, das jetzt nur mehr eine Spur Halogen enthielt. Spez. Gew. 1,019 bei 20,0°.

I. 0,1190 g gaben 0,3431 CO<sub>2</sub> und 0,0889 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1240 g „ 0,3597 CO<sub>2</sub> „ 0,0974 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	79,02	78,63	79,12
H	8,60	8,36	8,79

Beim Kochen des Öles mit starkem Alkali trat Aufspaltung ein, unter Bildung eines wasserlöslichen Salzes, aus dem eine schmierige Säure, vermutlich unreine Methylisopropylbenzoesäure, sich abscheiden ließ.

Das Öl, welches selbst nach wochenlangem Stehen nicht erstarrte, begann, nachdem es mit dem homologen, dipropylierten, festen Körper<sup>1)</sup> geimpft worden war, bereits nach 2 Tagen zu krystallisieren. Es bildeten sich lange, harte und spitze Spieße des *Cymolindandions*, die vom Boden des Gefäßes in die ölige Flüssigkeit emporschossen. Die auf Ton von etwas anhaftendem Öl befreite Masse war leicht in Äthyl-, schwerer in Methylalkohol löslich. Aus letzterem krystallisierten lange, weiße Spieße mit gelblichem Stich vom Schmelzp. 37 bis 38,5°, die nun vollständig halogenfrei waren.

0,1179 g gaben 0,3409 CO<sub>2</sub> und 0,0914 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	79,02	78,83
H	8,60	8,67

#### *Oxydation des Cymoldiäthylindandions.*

1 g Substanz (in Form von Öl) wurde mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 8 Stunden im Einschlußrohr bei 130° erhitzt. Der Rohrinhalt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, ergab nach einiger

<sup>1)</sup> Derselbe wird später beschrieben werden.

Zeit eine krystallinische Abscheidung, welche auf Ton gebracht wurde. Das Produkt war in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich und wurde daher durch Waschen mit Benzol gereinigt. Diese nach ihrem Schmelzpunkt nicht einheitliche Substanz gab mit Resorcin verschmolzen ein in alkalischer Lösung rotes, prächtig grün fluorescierendes Kondensationsprodukt.

Bei einem zweiten ebenso angestellten Oxydationsversuche schied sich bald nach dem Ausgießen des Rohrinhaltes ein weißer, krystallinischer Körper ab, der alsbald abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen und auf Ton getrocknet ein rein weißes Pulver (0,2 g) vom Schmelzp.  $205^{\circ}$  ergab. Die salpetersauren Mutterlaugen schieden bei weiterem Stehen noch 0,3 g eines gelblichen Produktes ab, das mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet ein hellgelbes, staubiges Pulver bildete, das unter kurzer vorheriger Veränderung bei  $231^{\circ}$  einen scharfen Zersetzungspunkt besaß. Beide Substanzen waren stickstofffreie Säuren, die in Alkohol und Wasser außerordentlich leicht löslich und daraus nicht krystallisierbar waren. In Benzol waren sie auch in der Wärme schwer löslich, konnten aber auch aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol nicht umkrystallisiert werden.

Fraktion I. Schmelzp.  $205^{\circ}$ .

0,1072 g gaben 0,2381  $\text{CO}_2$  und 0,0484  $\text{H}_2\text{O}$ .

Für die Methylisopropylphthalsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

	Ber.	Gef.
C	64,83	60,57
H	6,35	5,05

Fraktion II. Schmelzp.  $231^{\circ}$ .

0,1073 g gaben 0,1837  $\text{CO}_2$  und 0,0267  $\text{H}_2\text{O}$ .

Für die Benzoltetracarbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$ .

	Ber.	Gef.
C	47,25	46,69
H	2,36	2,78

Nach diesen Analysen liegen die beiden möglichen Säuren *Methylisopropylphthalsäure* und *v-Benzoltetracarbon-*

säure vor, wenn es auch nicht gelungen ist, dieselben vollständig rein zu erhalten. Infolgedessen erscheinen die Analysenwerte der ersteren durch die Anwesenheit der zweiten herabgedrückt und der Zersetzungspunkt der zweiten um einige Grade tiefer gegenüber der Literaturangabe<sup>1)</sup> (237°). Durch Zusatz von Metallsalzen zur Lösung der Tetracarbonsäure entstehen, wie in der Literatur angegeben, schwer lösliche Salze.

### Kondensation mit Naphthalin.

25,6 g Naphthalin in 70 ccm Schwefelkohlenstoff wurden mit 39,4 g Diäthylmalonylchlorid (0,2 Mol) gemischt und in rasch aufeinanderfolgenden Portionen zu 40 g Aluminiumchlorid geschüttet. Die zunächst sehr lebhafte Reaktion wurde über Nacht sich selbst überlassen und die gebildete breiige Masse dann mit Eis zersetzt. Bei der Dampfdestillation gingen neben Schwefelkohlenstoff nur etwas Chlorid und Naphthalin (5 g) über.

Das Kondensationsprodukt blieb als schmutziggrünes schweres Öl im Kolben zurück. Es wurde in Äther aufgenommen. Das nach dem Trocknen der Lösung und Vertreiben des Äthers erhaltene Rohprodukt (38 g) wurde im Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage bei 8 mm destilliert und ergab von 210—235° (Hauptmenge 213 bis 215°) 30,4 g schwach rötlich gefärbtes Öl. Dasselbe begann schon nach einem Tage große, wohlausgebildete Nadeln auszuscheiden, die bald die ganze Masse erfüllten. Nach 2 Tagen wurde mit absolutem Alkohol verrieben und abfiltriert. Dabei gewann man 6,2 g von dem 2,3-Naphthdiäthylindandion, das nach Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol in Form dicker, derber, vollkommen halogenfreier, weißer Nadeln von mehr als Zentimeterlänge erhalten wurde. Dieselben schmolzen klar bei 120,5—122° ohne vorheriges Erweichen.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Annalen 166, 328 (1873). Galle, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1746 (1883).

<sup>2)</sup> Ein orientierender Versuch ergab, daß Grignards Reagens nur träge auf den Körper einwirkt.

- I. 0,1865 g gaben 0,5513 CO<sub>2</sub> und 0,1097 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1835 g „ 0,5454 CO<sub>2</sub> „ 0,1024 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	80,91	80,61	81,04
H	6,40	6,58	6,24

Die alkoholischen Mutterlaugen dieses Körpers schieden ein schweres rotes Öl ab, das nach dem Verdunsten des Alkohols und längerem Stehen eine harte Krystallkruste absetzte. Dieselbe wurde durch Verreiben mit Alkohol, Filtrieren und Waschen von anhaftendem Öl befreit und auf Ton gebracht. Der Körper (4 g) ist in Alkohol leichter löslich als das eben beschriebene 2,3-Indandion. Aus wäßrigem Alkohol krystallisierten lichtgelbe Nadeln vom Schmelzp. 79—81°. Auch diese Substanz, das 1,2-Naphthdiäthylindandion, war vollkommen halogenfrei.

- I. 0,1238 g gaben 0,3652 CO<sub>2</sub> und 0,0731 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,0968 g „ 0,2876 CO<sub>2</sub> „ 0,0572 H<sub>2</sub>O,

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	80,91	80,44	81,02
H	6,40	6,61	6,61

Nachdem sich auch dieser Körper, der langsamer aus dem sirupösen Destillat krystallisierte, vollständig aus demselben ausgeschieden hatte, blieben 18 g eines roten, schwerflüssigen, angenehm aromatisch riechenden Öls zurück, in welchem das 1,8-Naphthdiäthylindandion vorliegt. Die Hauptmenge destillierte bei 6 mm Druck zwischen 210—212° als gelbes Öl, das schwach halogenhaltig war und nach Monaten noch keine Neigung zum Erstarren zeigte.

- 0,1071 g gaben 0,3160 CO<sub>2</sub> und 0,0628 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	80,91	80,46
H	6,40	6,56

*Versuch zum Nachweis der Carbonyle im 2,3-Naphthdiäthylindandion* (Schmelzp. 120,5—122°).

Die Substanz wurde mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat in stark alkalischer wäßrig-alkoholischer Lösung 5—6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt, trat aber nicht in Reaktion. Es scheinen also auch hier, wie das früher beim Benzdiäthylindandion beobachtet wurde, die Äthylreste die benachbarten Carbonyle in ihrer Reaktionsfähigkeit zu stören.

*Oxydation des 2,3-Naphthdiäthylindandions.*

Dasselbe wurde weder von Natriumbichromat oder Chromtrioxyd noch beim stundenlangen Kochen mit Permanganat verändert. Kaliumpersulfat in konz. Schwefelsäure lieferte ein braunes amorphes Pulver. Beim mehrstündigem Erhitzen von 1 g der Substanz mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° wurde eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stickstofffreie Säure erhalten, die bei 193° unter Zersetzung schmolz. Die Analyse (Gef. C 43,30, H 2,93) gab über ihre Natur keinen Aufschluß.

*Oxydation des 1,2-Naphthdiäthylindandions*

Schmelzp. 79—81°.

1 g Substanz wurde mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser im Rohr  $6\frac{1}{2}$  Stunden auf 130—135° erhitzt. Die erhaltene Flüssigkeit schied beim freiwilligen Verdunsten einen in Alkohol und Wasser sehr leicht löslichen Körper aus, der mit Ligroin gewaschen bei 232° unter Zersetzung schmolz und durch seine Eigenschaften wie durch Schmelzpunktsvergleiche mit der durch Oxydation des Cymoldiäthylindandions erhaltenen  $\gamma$ -Benzoltetracarbonsäure sich identisch erwies. Die Ausbeute betrug kaum 0,1 g.

In ähnlicher Weise verlief ein zweiter Versuch, wobei dieselben Substanzmengen 7 Stunden lang auf

125—130° erhitzt wurden. Aus dem Reaktionsprodukt schied sich im Laufe einer Woche ein weißer, aus mikroskopischen Spießen bestehender Körper ab, der auf Ton gepreßt ein rein weißes, stickstoffreies Pulver ergab. Nach dreistündigem Trocknen bei 118° begann die Substanz bei 236—237° sich zu zersetzen.

0,0685 g gaben 0,1214 CO<sub>2</sub> und 0,0234 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	Gef.
C	47,25	48,33
H	2,36	3,82

Wenn auch diese Werte, insbesondere der Wert für Wasserstoff, nicht korrekt sind, so glauben wir doch nach dem ganzen Verhalten der Substanz diese als 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure ansprechen zu dürfen.

*Oxydation des 1,8-Naphthdiäthylindandions*  
(Siedep. 210—212° bei 6 mm Druck).

Dieselbe wurde in ähnlicher Weise zunächst bei 120—130°, dann bei 160—170° im Rohr mit 1½ g Substanz und 3,5 ccm rauchender Salpetersäure ausgeführt und aufgearbeitet und ergab eine in Wasser und Alkohol sehr lösliche, nach dem Waschen mit Benzol und Äther rein weiße Säure (Schmelzp. 191—192° unter Zersetzung), die sich nicht identifizieren ließ (Gef. C 42,97, H 2,94).

Nach Analyse, Schmelzpunkt, Mischprobe und sonstigen Eigenschaften ist diese Säure merkwürdigerweise identisch mit dem Oxydationsprodukt des bei 122° schmelzenden Körpers.

*Aufspaltung des 2,3-Naphthdiäthylindandions zur*  
*β-Naphthoyldiäthyllessigsäure.*

2,0 g Substanz im Reagensglas mit 6 ccm Kalilauge (1:1) eingekocht, lieferten unter lebhafter Reaktion einen harten gelben Klumpen, in welchem das Kalisalz obiger Säure enthalten ist. Auf Zusatz von Wasser löste sich beim Erwärmen unter milchiger Trübung fast alles auf. Aus der filtrierten Lösung fällte Salzsäure einen klebrigen,

allmählich erhärtenden Niederschlag (1,5 g). Durch zweimalige Krystallisation aus schwach verdünntem Alkohol wurde ein weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver vom Schmelzp. 128—130°, die  $\beta$ -Naphthoyldiäthylelessigsäure, erhalten.

0,1021 g gaben 0,2831 CO<sub>2</sub> und 0,0641 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	75,51	75,63
H	6,71	7,03

*Aufspaltung des 1,2-Naphthdiäthylindandions zur  
 $\alpha$ -Naphthoyldiäthylelessigsäure.*

Dieses Indandion wird von konz. Alkali leichter angegriffen als das Isomere. Es entsteht ein festes Kaliumsalz, dessen wäßrige, filtrierte Lösung mit Salzsäure einen klebrigen, auf Ton bald erhärtenden Niederschlag lieferte. Durch zweimaliges Krystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol wurde die Säure in Form feiner Nadelchen erhalten, die getrocknet das Aussehen von weißen, perlmutterglänzenden Blättchen haben und nicht ganz scharf bei 165—166° schmelzen. 2,5 g angewandte Substanz lieferten 0,6 g umkrystallisierte Säure.

I. 0,0715 g gaben 0,1977 CO<sub>2</sub> und 0,0464 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1066 g „ 0,2923 CO<sub>2</sub> „ 0,0640 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Gef.	
		I	II
C	75,51	75,43	74,76
H	6,71	7,26	6,72

*Versuch zur Reduktion der beiden festen Naphthindandione.*

Der Versuch, die Carbonyle in diesen Stoffen durch Reduktion ihrer alkoholischen Lösungen mit Natrium nachzuweisen, ergab, daß hierbei keine Wasserstoffaddition, sondern Aufspaltung erfolgt. Es resultierten dieselben eben beschriebenen beiden Spaltsäuren.

1 g des Indandions vom Schmelzp. 122° wurde mit 40 ccm absolutem Alkohol überschichtet und 2 g Natrium eingetragen, wobei die Substanz nach und nach unter Rotfärbung in Lösung ging. Nach Abblasen des Alkohols



blieb ein rotes wasserlösliches Öl zurück, das auf Zusatz von Salzsäure eine ölige, bald erhärtende Abscheidung lieferte. Die Säure (0,5 g) schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol nicht ganz scharf bei 124—126° zu einer klaren Flüssigkeit.

0,1202 g gaben 0,3348 CO<sub>2</sub> und 0,0735 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	Gef.
C	75,51	75,95
H	6,71	6,84

Es war also die *β-Naphthoyldiäthylelessigsäure* entstanden, die aber nach diesem Verfahren weniger rein wie bei der Kalispaltung resultiert.

Das isomere Indandion vom Schmelzp. 79—81° lieferte bei der gleichen Behandlung eine Säure vom Schmelzp. 164—166°, die sich mit der *α*-Säure identisch erwies.

*Oxydation der β-Naphthoyldiäthylelessigsäure*  
(Schmelzp. 128—130°).

Es wurden zwei Versuche mit gleichem Resultat ausgeführt. 0,6 g der Säure wurden mit 1 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 6 Stunden im Rohr auf 120—140° erhitzt. Die einige Öltröpfchen enthaltende Flüssigkeit schied bald auf Anreiben Krystalle ab. Das Rohmaterial (0,25 g), ein hellgelbes, stickstoffreies Pulver, begann sich bei etwa 205° zu zersetzen; es war in heißem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol, schwer in Chloroform. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war die Säure schwach gefärbt und schmolz unter Zersetzung bei 221°.

0,0869 g gaben 0,1665 CO<sub>2</sub> und 0,0215 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	Gef.
C	51,42	52,25
H	2,86	2,77

Analyse, Schmelzpunkt und Eigenschaften, wie z. B. die Bildung schwer löslicher Metallsalze, weisen auf die 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, die Trimellithsäure hin, die

Baeyer<sup>1)</sup> durch Oxydation des 2,6-Dimethyl- $\alpha$ -naphthochinons dargestellt hat. Er gibt an, daß der anfangs bei 217—219° gefundene Schmelzpunkt erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser auf 224—225° erhöht wurde.

*Oxydation der  $\alpha$ -Naphthoyldiäthyllessigsäure*  
(Schmelzp. 165—166°).

Die Oxydation dieser Säure, in derselben Weise ausgeführt, ergab kein sicheres Resultat. Es wurde ein krystallinisches, gelblich gefärbtes Pulver (0,23 g) erhalten, das beim Kochen mit Wasser zum Teil in Lösung ging und sich daraus in Krystallen vom Schmelzp. 173° ausschied, während der in Wasser unlösliche Teil aus Alkohol krystallisierte und bei 194° schmolz. Beide Substanzen haben saure Eigenschaften. Eine nähere Untersuchung konnte wegen der geringen Ausbeute nicht vorgenommen werden.

*Versuch zur Spaltung des 1,8-Naphthdiäthylindandions mit Alkali.*

Dasselbe ist gegen Alkali ungleich widerstandsfähiger als seine festen Isomeren und wurde erst nach langem Kochen angegriffen und lieferte rote, harzige Zersetzungsprodukte. Ebenso wenig führte ein Versuch, die Spaltung des Öles in alkoholischer Lösung durch Natrium zu bewirken, zu faßbaren Substanzen.

**Kondensation mit Acenaphthen.**

Eine Lösung von 30,8 g Acenaphthen (Merck, Schmelz. 91—92°) und 39,4 g Diäthylmalonylchlorid in 100 cem Schwefelkohlenstoff wurde portionsweise innerhalb weniger Minuten zu 40 g Aluminiumchlorid gegossen, wobei eine außerordentlich heftige Reaktion eintrat. Nach weiterem Zusatz einiger Gramm Aluminiumchlorid blieb die Reaktionsmasse über Nacht stehen und wurde

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2445 (1899).

sodann mit Eis zersetzt, hierauf mit Dampf destilliert, wobei außer Schwefelkohlenstoff nur geringe Mengen der Ausgangsmaterialien übergingen. Das im Kolben verbliebene Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers bei 17 mm im Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage destilliert. Die ersten Tropfen gingen bei 165°, die Hauptmenge zwischen 234—254° über. Das gelbe Destillat (37,5 g) erstarrte sofort zu Nadeln und schied sich aus der hellgrün fluorescierenden methylalkoholischen Lösung schnell in zentimeterlangen Nadeln wieder ab. Nach einiger Zeit machte sich durch Trübung der klaren Mutterlauge der Eintritt einer neuen Krystallisation bemerkbar. Aus der nun abgegossenen Lösung krystallisierten kleine, feine, gelbe Nadelchen. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren gelang es leicht, die beiden Körper vollkommen rein zu erhalten.

Der zuerst sich ausscheidende, schwerer lösliche ist schwach gelblich gefärbt und konnte aus Methylalkohol in langen, harten, spröden Spießen vom Schmelzp. 153—155° erhalten werden. Der sich später ausscheidende, leichter lösliche Körper war ein hellgelbes, weiches Pulver vom Schmelzp. 109—111°. Beide Verbindungen sind isomer und sollen als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acenaphthdiäthylindandion bezeichnet werden.

$\alpha$ -Verbindung. Schmelzp. 153—155°.

0,1246 g gaben 0,3746 CO<sub>2</sub> und 0,0759 H<sub>2</sub>O.

$\beta$ -Verbindung. Schmelzp. 109—111°.

0,1304 g gaben 0,3919 CO<sub>2</sub> und 0,0762 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	$\alpha$ -Verb.	$\beta$ -Verb.
C	81,98	82,00	81,98
H	6,52	6,81	6,54

Die Kondensation lieferte 9,5 g reines umkrystallisiertes Material des höher schmelzenden und 6,2 g des tiefer schmelzenden Isomeren. Die klaren gelben Mutterlauge des letzteren schieden beim längeren Stehen ein

rotes, schweres Öl ab, aus welchem allmählich noch 1,5 g Acenaphthen auskrystallisierten.

Das  $\alpha$ -Acenaphthdiäthylindandion wird von Chromtrioxyd in Eisessig sehr leicht oxydiert, ohne daß definierbare Produkte zu erhalten waren.

#### *Aufspaltung der beiden Acenaphthdiäthylindandione.*

Das  $\alpha$ -Acenaphthdiäthylindandion (Schmelzp. 153 bis 155°) wird beim Kochen mit Kalilauge (1:1) erst nach längerer Einwirkung angegriffen. Der gebildete feste, dunkel gefärbte Klumpen löste sich in warmem Wasser bis auf geringe Mengen von unverändertem Ausgangsmaterial. Aus dem dunklen Filtrat schied Salzsäure die  $\alpha$ -Acenaphthdiäthylindandionsäure als hellbraunen Niederschlag ab, der in Wasser schwer, in heißem Alkohol leicht löslich war und daraus in hellbraunen Nadeln erhalten wurde. Dieselben erweichten bei 159° und schmolzen bei 163—164° ohne Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit.

0,1445 g gaben 0,4070 CO<sub>2</sub> und 0,0928 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	76,96	76,81
H	6,81	7,18

Das isomere  $\beta$ -Indandion vom Schmelzp. 109—111° lieferte, in gleicher Weise behandelt, ein rotbraunes Pulver, das sich in Alkohol leicht, in Wasser schwer löste und unscharf bei 133—135° schmolz. Da es nicht gelang die Substanz umzukrystallisieren, wurde von einer Analyse abgesehen.

#### **Kondensation mit Anthracen.**

Die Kondensation des Diäthylmalonylchlorids mit Anthracen bot zunächst einige Schwierigkeiten, da Anthracen in allen in Frage kommenden Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich und außerdem so voluminös ist, daß beim Eintragen desselben in die berechnete Menge Chlorid selbst bei Gegenwart von Verdünnungsmitteln nur eine

sehr unvollkommene Reaktion eintritt. Schließlich zeigte es sich am vorteilhaftesten, einen großen Überschuß an Chlorid anzuwenden.

In ein Gemisch von 50 g Diäthylmalonylchlorid und 18 g Aluminiumchlorid wurden in kleinen Portionen unter beständigem Umschwenken 15 g Anthracen depur. sublimat. (Merck) eingetragen. Die unter Chlorwasserstoffentwicklung entstehende dunkle Masse konnte durch Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff bis zum Ende der Reaktion in halbfestem Zustande erhalten werden. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde das überschüssige Säurechlorid mit Wasserdampf abgeblasen. Im Kolben blieb ein zäher Klumpen zurück, der durch Abpressen auf Ton getrocknet und dann in Eisessig gelöst wurde. Beim Stehen über Nacht schieden sich braunrote, zum Teil prächtig ausgebildete Krystalle aus, welche mit Eisessig, dann mit Methylalkohol gewaschen wurden (Ausbeute 3,4 g).

Die dunklen Mutterlaugen lieferten noch 1,6 g desselben aber weniger reinen Körpers in intensiv gelben Krystallen.

Das Kondensationsprodukt war in Äthylalkohol schwer, noch schwerer in Methylalkohol löslich. Aus einem Gemisch beider wurde ein krystallalkoholhaltiges, braunes, aus wohlausgebildeten Prismen bestehendes Pulver erhalten, welches im Exsiccator unter Gelbfärbung verwittert und dann bei 104—105° unzersetzt schmilzt.

I. 0,1072 g gaben 0,3283 CO<sub>2</sub> und 0,0608 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1360 g „ 0,4158 CO<sub>2</sub> „ 0,0768 H<sub>2</sub>O.

	Ber für	Gef.	
	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C	83,43	83,52	83,37
H	6,01	6,35	6,32

Aus Methylalkohol allein wurden gelbrote, durchsichtige, blätterförmig angeordnete Tafeln erhalten, die bei 80° anfangen in ihrem Krystallalkohol zu schmelzen und im Exsiccator zu einem gelben Pulver vom Schmelzpunkt 104° verwitterten.

0,1833 g verloren 0,0066 g.

Ber. für  $3\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

Gef.

$\text{CH}_3\text{OH}$  3,41

3,60

*Anthracindiäthylindandion.*

1,3 g Anthracendiäthylindandion (Schmelzp.  $104^\circ$ ) wurden in 15 ccm warmem Eisessig suspendiert und mit einer heißen Lösung von 2 g Chromtrioxyd in 15 ccm Eisessig versetzt. Das nach dem Erkalten durch Eingießen in Wasser gefällte Chinon bildet auf Ton ein hellgelbes Pulver (1,2 g), das sich bei längerem Stehen oberflächlich rosa färbt. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol außerordentlich schwer löslich, leicht dagegen in heißem Chlorbenzol, woraus es in schwach rötlich gefärbten Nadelchen vom Schmelzp.  $193\text{--}194^\circ$  krystallisiert. Die Substanz scheint, wie aus den abweichenden Analysenwerten ersichtlich, nicht ganz einheitlich zu sein.

I. 0,1028 g gaben 0,2849  $\text{CO}_2$  und 0,0522  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,0985 g „ 0,2772  $\text{CO}_2$  „ 0,0486  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. 0,1108 g „ 0,3025  $\text{CO}_2$  „ 0,0521  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4$	I	II	III
C	75,90	75,60	76,76	74,47
H	4,86	5,68	5,52	5,26

Die Mutterlaugen schieden beim längeren Stehen eine geringe Menge eines gelb gefärbten Körpers ab, der in Alkohol sehr schwer löslich war und bei  $285^\circ$  noch nicht schmolz.

*Anthracendiäthylindandionsäure* (Schmelzp.  $209\text{--}210^\circ$ ).

Das Indandion wurde beim Verkochen mit starkem Kali nicht allzuschwer angegriffen. Salzsäure scheidet aus der wäßrigen Lösung des Kalisalzes eine voluminöse Fällung aus, die auf Ton ein intensiv gelbes Pulver bildet, das aus Alkohol in glänzenden Nadeln von prachtvoll goldgelber Farbe krystallisiert. Schmelzp.  $209\text{--}210^\circ$  unter lebhafter Zersetzung und nach kurzem vorherigen Erweichen.

0,1005 g gaben 0,2897 CO<sub>2</sub> und 0,0578 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	78,70	78,63
H	6,31	6,43

### Kondensation mit Phenanthren.

35,6 g Phenanthren und 39,4 g Diäthylmalonylchlorid (0,2 Mol), in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden portionsweise innerhalb weniger Minuten zu 40 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Reaktion ging mit außerordentlicher Heftigkeit unter Rotfärbung des Kolbeninhalts vor sich. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde mit Eis zersetzt und mit Dampf abgeblasen. Im Kolben verblieb eine gelbrote, schmierige, klebrige Masse, die in Äther gelöst, getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers im Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage bei 10 mm Druck destilliert wurde.

Zunächst ging bis gegen 250° sofort erstarrendes unverändertes Phenanthren über. Sobald das Destillat nicht mehr sofort erstarrt, entleert man die Vorlage, denn jetzt destilliert das *Phenanthrendiäthylindandion* von 254—273° als gelbrotes Öl, das erst nach einigem Stehen zu einer gelben, harten Masse erstarrt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in feinen citronengelben Nadelchen (7 g) vom Schmelzp. 137—139° gewonnen.

0,1644 g gaben 0,5010 CO<sub>2</sub> und 0,0937 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	83,43	83,10
H	6,01	6,38

Bei Wiederholung des Versuches wurden Präparate vom gleichen Schmelzpunkte gewonnen, die aber merkwürdigerweise nicht citronengelb, sondern hellbräunlich gefärbt waren.

Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten noch reichliche Mengen eines schweren roten Öles, aus welchem trotz nochmaliger Destillation kein analysierbares Produkt erhalten wurde.

*Phenanthrenchinondiäthylindandion.*

3 g Phenanthrendiäthylindandion in 20 ccm warmem Eisessig gelöst wurden bei 60—70° mit einer Lösung von 4 g Chromtrioxyd in 30 ccm Eisessig portionsweise versetzt. Beim Eingießen in 150 ccm Wasser fiel ein gelber, flockiger Körper (3,2 g) aus, der in Äthylalkohol sehr schwer, in Methylalkohol leichter löslich war. Aus heißer äthylalkoholischer Lösung krystallisierten verfilzte Nadeln, die getrocknet kupferfarben erscheinen und starken Glanz besitzen. Sie schmelzen unter vorherigem Sintern bei 223—224° zu einer dunklen Flüssigkeit.

0,1664 g gaben 0,4633 CO<sub>2</sub> und 0,0754 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,90	75,93
H	4,86	5,07

*Oxydation des Chinons zum Diphensäurediäthylindandion.*

Beim Vermischen der heißen Lösungen von 1,3 g des Chinons in 15 ccm Eisessig und 2,5 g Chromtrioxyd in 20 ccm Eisessig geriet die Mischung unter heftiger Reaktion ins Sieden. Durch Wasser wurden 0,5 g unverändertes Chinon gefällt. Das Filtrat begann bald eine gelbliche Säure abzuscheiden, deren Menge nach mehrtägigem Stehen 0,4 g betrug. Die Säure ist in heißem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, und scheidet sich aus verdünntem Alkohol zunächst ölig ab, wird aber beim Anreiben krystallinisch und bildet zu Büscheln vereinigte schwach gelbe Nadeln, welche unter vorheriger leichter Veränderung bei 235° unzersetzt schmelzen.

Die Krystallisation bietet Schwierigkeiten und wir hatten nur eine sehr kleine Menge der Substanz in Händen. Immerhin lassen die Analysenwerte erkennen, daß die erwartete Diphensäure entstanden war.

0,1799 g gaben 0,4482 CO<sub>2</sub> und 0,0891 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	Gef.
C	68,84	67,94
H	4,94	5,54



*Phenanthrendiäthylindandionsäure.*

Nach kurzem Kochen des Indandions mit starkem Kali tritt eine lebhaftere Reaktion ein. Aus der wäßrigen Lösung des festen Kaliumsalzes wird durch Salzsäure ein milchiger Niederschlag gefällt, der nach einigem Stehen zu einer ziegelroten, harten Masse sich zusammenballt. Die Säure läßt sich schwer reinigen. In Alkohol ist sie sehr leicht, in Wasser nahezu unlöslich. Nach mehrmaligem Umlösen aus wäßrigem Alkohol, woraus sie sich zuerst ölig abscheidet, wurden hellgelbe Nadelchen vom unscharfen Schmelzp.  $155^{\circ}$  erhalten. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

**Kondensation mit Reten.**

23,4 g Reten und 19,7 g Diäthylmalonylchlorid (0,1 Mol), gelöst in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, reagierten auf 20 g Aluminiumchlorid gegossen heftig unter Rotfärbung. Nach der üblichen Aufarbeitung des Ansatzes wurde das schmierige Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, worin es sich nur schwer löste. Beim Trocknen mit Chlorcalcium schied die ätherische Lösung 5,4 g hellgelbes, krystallinisches *Retendiäthylindandion* ab, das durch Wasser von anhaftendem Chlorcalcium befreit wurde. Die Substanz war in Alkohol auch in der Siedehitze schwer löslich, leicht dagegen in Chloroform. Aus einer Mischung beider umkrystallisiert, war sie ein fahlgelbes, glänzendes Krystallpulver vom Schmelzp.  $134-135^{\circ}$ .

0,1300 g gaben 0,4006  $\text{CO}_2$  und 0,0825  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gef.
C	83,75	84,05
H	7,31	7,10

Der in Äther gelöst verbliebene Anteil siedete auch im Vakuum sehr hoch unter Hinterlassung von viel kohligem Rückstand. Das sehr schwer flüssige rote Destillat erstarrte auch nach monatelangem Stehen nicht.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Wir haben auch Diphenyl, Fluoren, Di- und Triphenylmethan mit Diäthylmalonylchlorid kondensiert. Die beiden erstgenannten

*Retenchinondiäthylindandion.*

1,5 g Retendiäthylindandion in 10 ccm warmem Eisessig gelöst wurden mit 2 g Chromtrioxyd in 15 ccm Eisessig versetzt und dann in Wasser gegossen, wobei ein klumpiger, rötlich gelber Niederschlag ausfiel. Aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol krystallisierte die Substanz in Nadelchen, die auf Ton gebracht als ein ziegelrotes, weiches Pulver vom Schmelzp. 193 bis 194° erschienen. Das Chinon ist in Äthylalkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich, leichter in Methylalkohol.

0,1131 g gaben 0,3179 CO<sub>2</sub> und 0,0628 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	77,29	76,65
H	6,23	6,21

**Kondensation mit Thiophen.**

Molekulare Mengen von Thiophen (25,2 g) und Diäthylmalonylchlorid (59,1 g) gelöst in Schwefelkohlenstoff (75 ccm) reagierten, portionsweise auf 60 g Aluminiumchlorid geschüttet, sehr heftig. Die violettgefärbte Reaktionsmasse wurde mit Eis zersetzt und mit Dampf destilliert, wobei flüchtige Kondensationsprodukte nicht mit übergingen.

Bei der Behandlung des Kolbeninhalts mit Äther blieb ein graubraunes, nicht krystallisierbares Pulver (1,9 g) ungelöst zurück. Der in Äther gelöste Anteil gab bei 30 mm Druck destilliert von 175—234° 20,2 g eines roten stechend riechenden Öles. Über 234° destillierten unter teilweiser Zersetzung 7,2 g, die sehr bald krystallinisch zu erstarren begannen. Diese Substanz erwies sich nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol

Kohlenwasserstoffe lieferten dabei Körper, über deren Zusammensetzung die Analysen keine Klarheit schafften, die beiden anderen ergaben dicke, rote, nicht krystallisierende Öle. Auch Pinen reagiert mit Diäthylmalonylchlorid eminent heftig unter geringer Chlorwasserstoffentwicklung.

als *Diäthylthiophenoylmethan*. Schöne, goldgelbe Nadelchen, Schmelzp. 152—153°.

I. 0,1279 g gaben 0,2882 CO<sub>2</sub> und 0,0651 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2152 g „ 0,3483 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	61,59	61,45	—
H	5,52	5,69	—
S	21,94	—	22,23

Aus der bis 234° überdestillierten Flüssigkeit (s. o.) trieb ein Dampfstrom nunmehr (wahrscheinlich weil die schwerflüchtigen Bestandteile entfernt waren) ölige Produkte über, indem etwas dunkel gefärbtes Diäthylthiophenoylmethan zurückblieb. Die Destillate wurden mit Ausnahme der ersten Fraktion, die noch etwas Diäthylmalonylchlorid enthielt, ausgeäthert und ergaben durch zweimalige fraktionierte Destillation im Vakuum das *Diäthylthiophenoylmethan* als hellgelbes, leichtflüssiges, halogenfreies Öl von aromatischem Geruch. Die Hauptmenge ging von 146—150° über und hatte bei 146—147° und 22 mm Druck einen konstanten Siedepunkt. Spez. Gew. 1,058 bei 18°.

I. 0,1050 g gaben 0,2525 CO<sub>2</sub> und 0,0723 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1122 g „ 0,2703 CO<sub>2</sub> „ 0,0774 H<sub>2</sub>O.

III. 0,2534 g „ 0,3310 BaSO<sub>4</sub>.

IV. 0,2395 g „ 0,3041 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> OS	Gef.			
		I	II	III	IV
C	65,86	65,58	65,70	—	—
H	7,74	7,70	7,72	—	—
S	17,59	—	—	17,94	17,44

Mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat reagiert das Keton in wäßrig-alkoholischer Lösung auch bei längerem Stehen nicht.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich im ersten Augenblick unter Gelbfärbung, die sofort in rot-violett umschlägt, um nach kurzer Zeit in rosa überzugehen (Spurenreaktion).

Die *optische Untersuchung* des *Diäthylthiophenylmethans* ergab:

$$n_D = 1,52703, \quad n_D = 1,53153, \quad n_F = 1,54636, \quad n_{G'} = 1,55912, \\ t = 22^\circ.$$

Hieraus folgt für die Dispersion:

$$C-D \ 0,00450, \ D-F \ 0,01483, \ D-G' \ 0,02759,$$

	Ber. für $C_{10}H_{14}OS \mid^2$	Gef.
Mol.-Refr.	52,74	52,95

Das Refraktionsäquivalent des Schwefels scheint noch ungenügend untersucht. So ist in den neuesten Landolt-Börnsteinschen Tabellen eine Zahl für dieses Element überhaupt nicht enthalten. Der erste Ergänzungsband des „Beilstein“ enthält bloß einen Hinweis auf eine ältere Arbeit von Nasini und Costa<sup>1)</sup>, die angeben, daß die Atomrefraktion des Schwefels zwischen 7,51 und 8,51 bei Verbindungen vom Typus  $SX_2$  schwankt. Opolski<sup>2)</sup> hat neuerlich gefunden, daß das Äquivalent 7,65 für den Schwefel in Thiophenabkömmlingen zu hoch ist. Unsere Berechnung ist mit Hilfe dieser Zahl ausgeführt worden und steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem gefundenen Werte. Aus letzterem würde sich das Inkrement des Schwefels in Thiophenderivaten noch etwas höher berechnen, nämlich zu  $\alpha = 7,86$ .

### Kondensation mit Acetanilid.

27,0 g Acetanilid wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff aufgeschlemmt, mit 39,4 g Diäthylmalonylchlorid (0,2 molekulare Mengen) versetzt und dann zu 40 g Aluminiumchlorid hinzugegeben. Die Mischung, welche nur träge Chlorwasserstoff entwickelte, blieb über Nacht stehen. Beim Zersetzen mit Eis wurde ein dunkles Öl abgeschieden. Wasserdampf trieb Schwefelkohlenstoff und Diäthylmalonylchlorid über, später folgten ölige

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 9, 638 (1892).

<sup>2)</sup> Centralbl. 1905 II, 1797.

Reaktionsprodukte, welche ausgeäthert und im Vakuum fraktioniert wurden. Da das Destillat, ein farbloses, leichtflüssiges Öl (4.6 g), saure Eigenschaften besaß, wurde über das Ammoniumsalz das Silbersalz bereitet. Die Analyse des letzteren wies auf *Diäthyllessigsäure* hin.

0,3854 g gaben 0,1865 Silber.

	Ber. für $(C_2H_5)_2CH.COOAg$	Gef.
Ag	48,40	48,39

Der bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbleibende Rückstand wurde ausgeäthert. 9,7 g einer grauen klumpigen Substanz gingen hierbei nicht in den Äther. Dieselbe erwies sich als ein Salz des Anilins.

Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert. Der verbleibende Rückstand erstarrte bald. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde ein weißer in Nadelchen krystallisierender Stoff erhalten, der bei 126—127° schmolz. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften wiesen auf das *Diäthyllessigsäureanilid* hin; die Analyse bestätigte diese Annahme.

0,1526 g gaben 10,58 cem Stickgas bei 20° und 750,9 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{17}ON$	Gef.
N	7,33	7,79

### Farbreaktionen.

Schon im theoretischen Teil wurde darauf hingewiesen, daß die im vorhergehenden beschriebenen Indandione sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von charakteristischen, theils sehr schönen Farbtönen leicht auflösen. Eine dauernde chemische Veränderung der Stoffe findet hierbei nicht statt, denn sie werden durch Wasser oder, wenn die Lösungen im offenen Uhrgläschen stehen, nach einiger Zeit von der Luftfeuchtigkeit wieder unverändert ausgeschieden. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgt eine solche Ausscheidung nicht.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Farbreaktionen der verschiedenen Indandione.

Tabelle I.

Substanz	Schmelzpunkt	Körperfarbe	Färbung mit konz. $H_2SO_4$	Bemerkungen
Benzdiäthylindandion	Öl	schwach gelb (in dicker Schicht)	schwach gelblich	Die Färbung verändert sich nach kurzer Zeit und wird bräunlich
Cymoldiäthylindandion	37—38,5	weiß	gelblich	
2,3-Naphthdiäthylindandion	120,5—122	weiß	goldgelb	Schwache gelbgrüne Fluorescenz
1,2-Naphthdiäthylindandion	79—81	hellgelb	gelbrot	
1,8-Naphthdiäthylindandion	Öl	rötlich gelb (in dicker Schicht)	rotgelb	
$\alpha$ -Acenaphthdiäthylindandion	153—155	schwach gelblich	rotgelb	Prächtige gelbgrüne Fluorescenz
$\beta$ -Acenaphthdiäthylindandion	109—111	hellgelb	hochrot	Keine Fluorescenz
Anthracendiäthylindandion	104—105	goldgelb	violett	Die Färbung ist nicht beständig und färbt sich bald schmutzig
Phenanthren-diäthylindandion	137—139	citronengelb	rotgelb	
Retendiäthylindandion	134—135	lichtgelb	hochrot	

Was zunächst an dieser Tabelle auffällt, das ist die allmähliche Vertiefung der Farbe mit wachsender Komplexität des Kohlenwasserstoffrestes, die vom gelblichen Farbton bis zum Violett durchgeht, so daß sich eine kontinuierliche Reihe vom Benzol bis zum Anthracen entwickelt. Phenanthren und Reten fallen aus dieser direkten Reihe durch ihren Bau heraus, was sich auch in den Farbreaktionen ihrer Kondensationsprodukte ausdrückt. Bei den Naphthalin- und Acenaphthenprodukten vertieft

sich die Körperfarbe der Isomeren mit fallendem Schmelzpunkt. Dieselbe Abstufung läßt auch die Schwefelsäurefärbung erkennen. Es wäre auch besonders hervorzuheben, daß nur eines der beiden Acenaphthenprodukte **und zwar** in herrlicher Weise fluoresciert, ein Beweis, daß nicht das Acenaphthenskelett, sondern die besondere Konfiguration dieses Isomeren die Erscheinung hervorruft.

Die Schwefelsäurefarbreaktion, zu deren Ausführung Spuren genügen, ist aber nicht allein für Indandione charakteristisch. Auch die aus den Indandionen durch Kalispaltung erhaltenen Säuren (Indandionsäuren) lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure leicht und unter Bildung schöner Farbtöne auf.

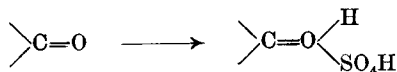
Die nachfolgende Tabelle stellt die Beobachtungen bei einigen dieser Säuren zusammen.

Tabelle II.

Substanz	Schmelzpunkt der Säure	Körperfarbe	Färbung mit konz. $H_2SO_4$	Bemerkungen
$\beta$ -Naphthoyl-diäthyllessigsäure	128—130°	weiß	intensiv gelb	Schwache gelbgrüne Fluorescenz
$\alpha$ -Naphthoyl-diäthyllessigsäure	165—166°	weiß	rot	Verfärbt sich bald und wird dann gelb
$\alpha$ -Acenaphth-diäthylindandionsäure	163—164°	hellbraun	goldgelb	Prächtige gelbgrüne Fluorescenz
Anthracen-diäthylindandionsäure	209—210°	goldgelb	hochrot	Gelbrote Fluorescenz

Es sei hier besonders auf die Fluorescenz aufmerksam gemacht, welche die Schwefelsäurelösung der  $\alpha$ -Acenaphthindandionsäure (Schmelzp. 163—164°) in außerordentlich prächtiger Weise zeigt.

Man kann zur Erklärung des Lösungsvorgangs annehmen, daß eine Umwandlung des zweiwertigen Sauerstoffs der Carbonylgruppe zum vierwertigen erfolgt, unter Bildung salzartiger Verbindungen,



die nur in konzentrierter Schwefelsäure beständig sind.

## Über intramolekulare Umlagerungen;

von *Otto Dimroth*.

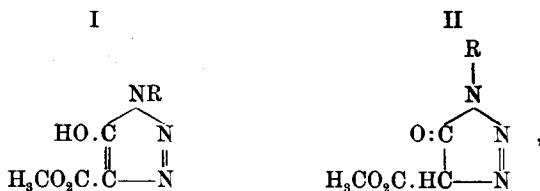
[Vierte Abhandlung.<sup>1)</sup>]

### Oxytriazole und Diazocarbonsäureamide.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium  
der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 27. April 1910.)

Abkömmlinge des *Oxytriazols*, die nach dem Schema I gebaut sind,



zeigen die Tendenz, sich beim Schmelzen oder beim Auflösen in organischen Solvenzien in neutrale Isomere um-

<sup>1)</sup> Die beiden ersten Mitteilungen unter dem Titel: „Über desmotrope Verbindungen“, diese Annalen **335**, 1 (1904) und **338**, 143 (1905); 3. Mitteilung: **364**, 183 (1908).

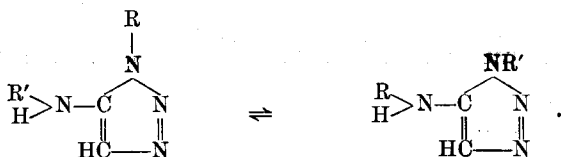


zulagern, aus denen durch Alkalien die Oxytriazole wieder regeneriert werden.

Die Natur des Radikales R übt, wie in der vorliegenden Abhandlung an mehreren Beispielen gezeigt wird, einen starken Einfluß in dem Sinne aus, daß die Neutralform sich um so leichter bildet und um so beständiger ist, je stärker negativ der Charakter von R ist.

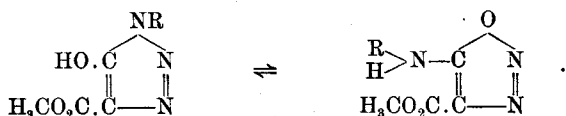
Die Neutralformen betrachtete ich als Derivate des *Triazolons* (II) und rechnete also diese Isomeriefälle zur Keto-Enol-Desmotropie. Die Leichtigkeit der wechselseitigen Umlagerung diene dieser Auffassung als Stütze.

An der Richtigkeit dieser Formulierung regten sich bei mir Zweifel, als ich fand,<sup>1)</sup> daß die *Aminotriazole* unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls einer intramolekularen Verschiebung zugänglich sind, die aber in ganz anderer Weise, nämlich nach folgendem Schema, formuliert werden mußte:



Man hat sich den Verlauf dieser Reaktion nicht etwa so vorzustellen, daß dabei die am Stickstoff sitzenden Reste R und R' ihre Plätze tauschen, sondern man muß vielmehr annehmen, daß die Azogruppe sich von dem Radikal NR löst und sich mit dem Rest NR' neu verknüpft, wobei ein Wasserstoffatom wandert.

Überträgt man dies Schema auf die Umlagerung der Oxytriazole, so müßte die Neutralform das Amino-derivat eines *Diazoxyds* sein:



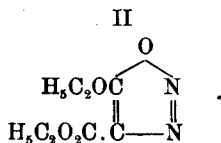
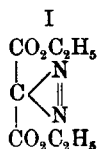
In meiner letzten Abhandlung habe ich diese

<sup>1)</sup> Diese Annalen 364, 183 (1909).

Formulierung abgelehnt, vor allem aus dem Grund, weil die von L. Wolff<sup>1)</sup> beschriebenen Diazoxyde eine viel größere Reaktionsfähigkeit des Ringsauerstoffs aufweisen.

Inzwischen ist mir eine im hiesigen Laboratorium von Piloty und Neresheimer ausgeführte Arbeit<sup>2)</sup> bekannt geworden, die sich mit der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminomalonester befaßt.

Man durfte dabei den *Diazomalonester* (I) erwarten. Da sich aber die erhaltene Substanz von den typischen Diazoestern durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen Säuren und Jod unterscheidet, fassen Piloty und Neresheimer dieselbe als Diazoxyd (II) auf.



Andererseits aber weichen die Eigenschaften dieses „Diazomalonesters“ auch recht erheblich von denen der Diazoxyde Wolffs ab.

Der Ringsauerstoff läßt sich in ihm nicht durch Schwefel oder Aminreste substituieren. Schwefelwasserstoff bewirkte nicht wie bei den Diazoxyden Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel, sondern reduziert zu einer um 2 Wasserstoffatome reicheren Verbindung, die sich mit Quecksilberoxyd wieder zu Diazomalonester zurückoxydieren läßt.

Da für den Diazomalonester nur die zwei erwähnten Konstitutionsformeln zur Auswahl stehen, so muß man daraus den Schluß ziehen, daß der Typ der Diazoester oder Diazoxyde keineswegs so eindeutig festgelegt ist, wie es vordem schien. Substituenten beeinflussen offen-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 325, 129 (1902).

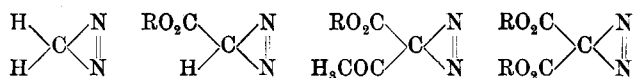
<sup>2)</sup> J. Neresheimer: Über neue Derivate der Malonsäure, Dissertation, München 1908. Vgl. auch die kurze Mitteilung: Piloty u. Neresheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 514 (1906).

bar in hohem Maße die Festigkeitsverhältnisse, und so rückte der Gedanke wieder näher, daß die von mir als „Triazolone“ bezeichnete Körperklasse eventuell doch zu den Diazoxyden oder vielleicht noch eher zu den Diazoestern zu rechnen sei.

Ich halte es nämlich für recht wahrscheinlich, daß sowohl die Wolffschen Diazoxyde wie das von Piloty und Neresheimer dargestellte Malonesterderivat als *Diazoester* aufzufassen sind. Berücksichtigt man, daß die Reaktionsfähigkeit des Diazomethans außerordentlich viel größer ist als die des Diazoessigesters, daß also die Einführung einer Carbäthoxylgruppe die Beständig-

keit des  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ -Ringes sehr erhöht, so wird man er-

warten dürfen, daß die Festigkeit noch stärker zunimmt, wenn eine zweite Carbäthoxylgruppe oder auch ein Acetyl- oder Benzoylrest eingeführt wird.<sup>1)</sup> In der Reihe



wird man also eine starke Zunahme der Stabilität voraussetzen haben. Da nun Wolff seine Diazoxydformel nur mit der relativen Beständigkeit der von ihm aus Aminoacetessigesters, Aminobenzoylessigesters usw. mit salpetriger Säure hergestellten Substanzen motiviert, Piloty und Neresheimer aber sich wiederum auf die Arbeiten Wolffs stützen, so liegt, wie ich glaube, kein zwingender Grund vor, diese Stoffe nicht als Abköm-

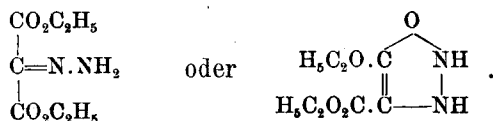
<sup>1)</sup> Nach der Niederschrift dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Nördlinger und Acree [Am. chem. Journ. 43, 381 (1910)], welche die Beobachtung enthält, daß Diazopropylen viel reaktionsträger ist als Diazopropan. Die Doppelbindung stabilisiert also auch in diesem Falle den Dreiring. Diazoverbindungen von der Struktur  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  dürften in der Festigkeit dem Diazo-



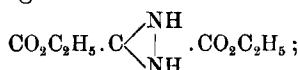
malonester nahestehen.

linge des Diazomethans zu betrachten. Auch Schröter<sup>1)</sup> hat kurz darauf hingewiesen, daß man die Wolffschen Diazoxyde auch als Diazoester formulieren könne.

Piloty und Neresheimer beobachteten, daß das oben erwähnte Reduktionsprodukt des Diazomalonesters, das sich zu diesem zurückoxydieren läßt, identisch ist mit einer Substanz, die aus je 1 Mol. Mesoxalsäureester und Hydrazin unter Wasseraustritt entsteht. Sie lassen die Wahl zwischen den Formeln eines Hydrazons oder eines reduzierten Diazoxyds:



Plausibler scheint mir die Strukturformel einer Hydraziverbindung



denn die Analogie mit dem Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf Brenztraubensäureester, das sich zu Diazo-propionsäureester oxydieren läßt<sup>2)</sup>:



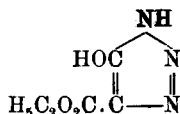
tritt dann deutlicher hervor.

Läßt man Diazomalonester mit Ammoniak in der Kälte stehen, so wird eine Äthoxygruppe durch  $\text{NH}_2$  ersetzt. Der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Piloty verdanke ich eine Probe dieser Substanz, zugleich mit der Einwilligung, ihre Untersuchung fortzuführen.

Es zeigte sich, daß sie in dieselbe Gruppe von Stoffen gehört, die ich als Triazolencarbonsäureester bezeichnet hatte. Sie läßt sich nämlich mit Natriumäthylat in ein „Enol“, den Oxytriazolcarbonsäureester

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2348 Anm. (1909).

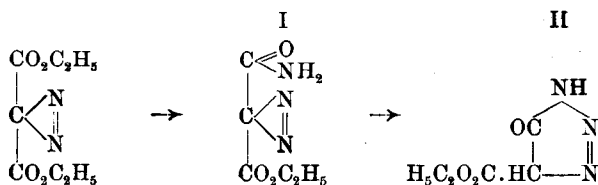
<sup>2)</sup> Curtius, Journ. f. prakt. Chem. **44**, 554 (1891).



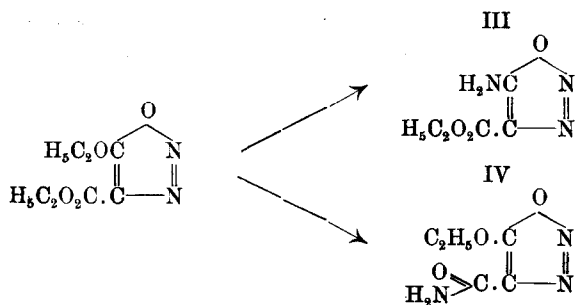
überführen, der beim Schmelzen wieder rückwärts zum „Ketoester“ umgelagert wird. Die Substanz von Piloty und Neresheimer war der Äthylester; den entsprechenden Methylester hatte ich schon früher gemeinsam mit Herrn Aickelin aus einem meiner Triazololderivate, dem Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureester durch Abspaltung des Dinitrophenylrestes dargestellt. Die Ähnlichkeit aller Eigenschaften war eine vollkommene.

Es ist nun zu überlegen, inwieweit die neue Synthese dieses „Triazolon“derivates einen Schluß auf ihre Konstitution zuläßt.

Teilt man meine Ansicht, daß der Diazomalonester ein richtiger Diazoester sei, so muß das erste Reaktionsprodukt mit Ammoniak der *Diazomalonaminsäureester* (I) sein, der dann eventuell sich sekundär zum Triazolonderivat (II) umlagern könnte:



Faßt man aber den Diazomalonester als Diazoxyd auf, so ergeben sich folgende zwei Möglichkeiten:



Von diesen beiden läßt aber die von Piloty und Neresheimer befürwortete Formel IV die Umlagerung in Oxytriazolcarbonsäureester nicht verstehen; gegen die Diazoxydformel III habe ich schon in meiner vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> den Einwand geltend gemacht, daß die Substanz nicht die Reaktionen eines primären Amins gibt.

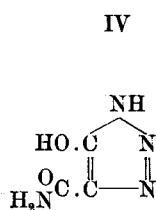
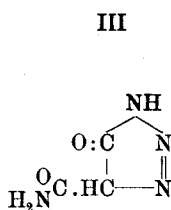
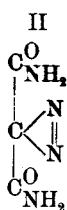
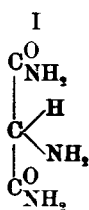
Es bleibt somit nur die Formulierung als *Diazomalonaminsäureester* (I) und die Triazolonformel (II) übrig. Gegen diese letztere spricht aber, daß eine Verbindung dieser Konstitution mit Silbernitrat ein auch in Säuren schwer lösliches Silbersalz geben sollte wie alle am Stickstoff nicht substituierten Triazole. Weder der Ester noch das auf anderem Wege dargestellte analoge Amid gibt aber eine solche Fällung.

Wie in allen Fällen, wo die Theorie mehr Isomeriefälle voraussehen läßt, als das Experiment zu realisieren vermag, ist es nicht leicht, eine definitive Entscheidung zu treffen, doch befestigt sich in mir immer mehr die Überzeugung von der Richtigkeit der Diazostruktur, die dann natürlich nicht nur für diese eine Substanz, sondern für die ganze Gruppe von Stoffen, die ich früher als *Triazolonderivate* formulierte, Geltung haben würde.

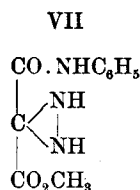
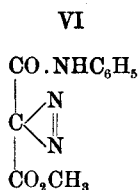
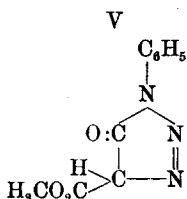
Um diese Ansicht zu stützen, ließen wir auf Amino-malonamid (I) salpetrige Säure einwirken. Wir erhielten eine Substanz, die ich schon auf anderem Wege gemeinsam mit Fr. Merckle dargestellt und als Triazolon-carbonsäureamid (III) betrachtet hatte, da es sich mit Natriumäthylat in Oxytriazolcarbonsäureamid (IV) umlagert und aus diesem durch Kochen mit organischen Lösungsmitteln regeneriert wird. Die neue Synthese spricht aber mehr für die Auffassung als *Diazomalonamid* (II), wenn sie auch keinen durchaus sicheren Schluß zuläßt.

---

<sup>1)</sup> Seite 202. Anm.



Schließlich haben wir die früher Phenyltriazolon-carbonsäureester (V) benannte Substanz, die ich jetzt als Halbanilid des Diazomalonesters (VI) betrachte,



noch etwas näher untersucht.

Es ist besonders bemerkenswert, daß sie sich gegen Schwefelwasserstoff genau so verhält wie Diazomalonester, nämlich 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und ein Reduktionsprodukt liefert, das mit kochender Salzsäure glatt Hydrazin abspaltet und sich mit Quecksilberoxyd wieder leicht zum Ausgangsmaterial zurückoxydieren läßt. Dies Verhalten spricht entschieden für eine analoge Konstitution der beiden Substanzen, also gegen die Triazolonformel. Das Reduktionsprodukt ist demnach als Hydrazimalonanilidosäureester (VII) zu formulieren.

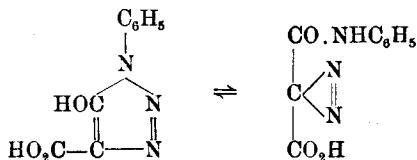
Erhitzt man Diazomalonanilidosäureester, so entwickelt er bei höherer Temperatur langsam Stickstoff, bei Gegenwart von Kupferpulver<sup>1)</sup> beginnt die Zersetzung schon wenig über dem Schmelzpunkt (83°) und verläuft bei 130° stürmisch. Dabei entweicht glatt 1 Mol. Stickstoff. Es sind also im Vergleich mit typischen Diazostern nur graduelle Unterschiede in der Beständigkeit

<sup>1)</sup> Nach Loose, Journ. f. prakt. Chem. [2] 79, 507 (1909), beschleunigt Kupferpulver die Stickstoffentwicklung bei dem Diazostigester.

vorhanden. Konz. Schwefelsäure veranlaßt bei diesem, wie bei allen anderen „Triazolonderivaten“ schon in der Kälte Gasentwicklung.

Die Auffassung dieser Stoffe als substituierte Derivate des Diazomethans wirft nun ein klares Licht auf das Verhalten derselben bei der Abspaltung der Carboxylgruppe, das früher dem Verständnis Schwierigkeiten bereitete.

Wie in vorhergehenden Abhandlungen berichtet wurde<sup>1)</sup>, läßt sich der Phenyloxytriazolcarbonsäureester zur Phenyloxytriazolcarbonsäure (I) verseifen, die sich in ätherischer Lösung leicht „ketisiert“, d. h. nach dem jetzt dargelegten Standpunkt in das Monoanilid der Diazomalonsäure (II) umlagert. Durch Alkali wird diese intramolekulare Verschiebung rückgängig:



Während die Phenyloxytriazolcarbonsäure bei gelindem Erwärmen mit Wasser glatt unter Abspaltung von Kohlensäure *Phenyloxytriazol* liefert, verliert die isomere Säure gleichzeitig 1 Mol. Stickstoff unter Bildung von *Glycolsäureanilid*.

Der Grund ist nunmehr leicht einzusehen. Das primäre Spaltstück der zweiten Säure ist Diazoacetanilid, das aber, da die zweite, den Diazomethanring stabilisierende Carboxylgruppe entfernt ist, bei den obwaltenden Reaktionsbedingungen sofort unter Stickstoffabspaltung zerfallen muß. Ebenso ließen sich die übrigen Reaktionen, die für den Diazoessigester charakteristisch sind, mit dem Monoanilid der Diazomalonsäure realisieren, wenn man es Bedingungen unterwirft, welche die Carboxylgruppe abzuspalten geeignet sind.

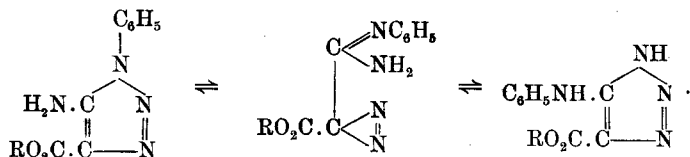
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4051 (1902). Diese *Annalen* **335**, 90 (1904).



Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht *Methoxyacetanilid*, mit rauchender Salzsäure das *Anilid der Chlor-essigsäure*.

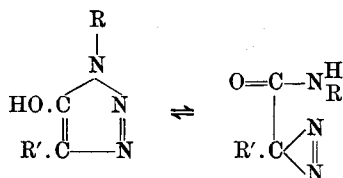
Zu diesen Gründen, die für die Auffassung der früheren Triazolonderivate als Diazoverbindungen sprechen, mag als letzte und nicht unwichtigste Motivierung noch zugefügt werden, daß damit auch ihre Farbe ohne weiteres verständlich ist. Während alle Oxytriazole, wie zu erwarten, farblos sind, sind alle „Triazolone“ gelb. Da die Pyrazolone keine Farbe besitzen, war diese Beobachtung schwer zu verstehen. Als Derivate des Diazomethans aber müssen sie natürlich gelb sein.

Man wird noch den Einwand machen können, daß die Analogie in der Isomerisation der Oxytriazole und Aminotriazole, die ja eigentlich den Anstoß zu all diesen Betrachtungen gegeben hatte, nun doch verwischt sei, wenn man die Umlagerungsprodukte der ersteren als Diazomethanderivate betrachte. Aber dieser Einwand läßt sich ohne jede Schwierigkeit beseitigen. Man braucht nämlich bloß anzunehmen, daß auch bei der Umlagerung der Aminotriazole primär als nicht faßbare Zwischenprodukte Diazomethanverbindungen entstehen, die sich aber sofort unter erneutem Ringschluß in Triazole umwandeln. Am Beispiel des Phenylaminotriazolcarbon-säureesters mag dies formuliert werden:



Bei den Oxytriazolen bleibt die Umlagerung bei den Diazoverbindungen stehen, da ein zweites Stickstoffatom, das zur Bildung eines isomeren Triazols Veranlassung geben sollte, fehlt. Diese Deutung des Reaktionsverlaufes ist durchaus plausibel und bringt in vollständiger Klarheit die Umlagerung der Aminotriazole und der Oxytriazole unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt.

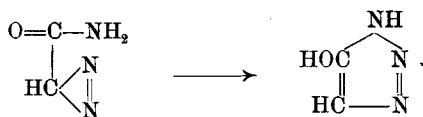
Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß *Oxytriazole* und *Diazocarbonsäureamide*



in sehr inniger Beziehung zueinander stehen.

Durch alkalische Agenzien lassen sich die letzteren in Salze der Oxytriazole umlagern. Diese Reaktion ist eine ganz allgemeine und stets quantitativ. Bei Gegenwart von Alkali repräsentieren die Oxytriazole durchaus die stabile Atomgruppierung.

Am einfachsten Beispiel, am *Diazoacetamid* ist die Umlagerung in dieser Richtung vor einiger Zeit von Curtius und Thompson<sup>1)</sup> beobachtet worden.



Umgekehrt können sich die Oxytriazole beim Schmelzen und beim Behandeln mit Lösungsmitteln zu Derivaten des Diazoacetamids umlagern. Aber in diesem Sinne ist die Isomerisation nicht allgemein, sondern an ganz bestimmte Voraussetzungen gebunden und in ihrem quantitativen Verlauf je nach der Natur der Substituenten R und R' durchaus variabel.

Aus Oxytriazol läßt sich nicht wieder Diazoacetamid regenerieren, und ebensowenig gelingt die analoge Reaktion mit 1-Phenyl-5-oxytriazol, 1-Phenyl-4-methyl-5-oxytriazol oder 1,4-Diphenyl-5-oxytriazol.<sup>2)</sup> Diese Stoffe werden beim Kochen mit organischen Solvenzien nur sehr langsam verändert und zerfallen schließlich

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4140 (1906); ferner ebenda **39**, 1385, 3398 (1906). Curtius und Welde, ebenda **43**, 862 (1910).

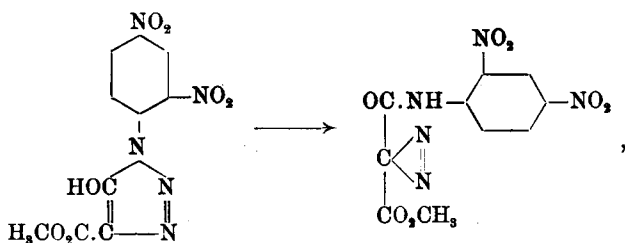
<sup>2)</sup> Diese Annalen **335**, 90, 100—103 (1904).

unter Stickstoffentwicklung. Es ist also in diesen Fällen die Geschwindigkeit der Reaktion: Oxytriazol  $\rightarrow$  Diazoverbindung sehr klein, die Zerfallsgeschwindigkeit der entstehenden Diazoverbindung dagegen relativ groß.

Steht jedoch in 4-Stellung eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe, so wird die Isomerisation ermöglicht; sie wird ferner begünstigt durch Einführung von Phenyl und besonders von negativ substituierten Phenylgruppen an den Stickstoff.

Die Stärke des Einflusses der substituierenden Gruppen mag durch einige Beispiele illustriert werden.

Die größte Tendenz zur Umlagerung zeigt der *Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureester*



welcher überhaupt nur noch in der Form seiner Salze beständig ist. Gibt man zur Lösung des Natriumsalzes Salzsäure, so wandelt sich das in Freiheit gesetzte Oxytriazol so momentan in den Diazoester um, daß der ausfallende krystallinische Niederschlag, selbst wenn man ihn sofort absaugt und die Temperatur nicht über 0° steigen läßt, nicht mehr im geringsten die so empfindliche für die Oxytriazole charakteristische Eisenchloridreaktion gibt, sich in wäßrigem Alkali nicht mehr löst und neutral reagiert. Durch Natriumäthylat wird dann wieder glatt das ursprüngliche ebenfalls neutral reagierende Natriumsalz regeneriert.

Der *Mononitrophenyloxytriazolcarbonsäureester* ist schon merklich stabiler; man kann ihn aus seinem Natriumsalz in Freiheit setzen, absaugen und trocknen und erhält, wenn man alle Operationen recht rasch ausführt, ein

Präparat, das zwar auch schon zum Teil umgelagert ist, aber doch noch etwa 90 Proz. an unverändertem Oxytriazol enthält. In organischen Lösungsmitteln jedoch erfolgt die Umwandlung sehr rasch und geht, soweit es die analytischen Hilfsmittel festzustellen erlauben<sup>1)</sup>, bis zu Ende.

Der schon ausführlich beschriebene *Phenyl oxytriazolcarbonsäureester* läßt sich ohne Schwierigkeit in reinem Zustand herstellen und isomerisiert sich in trockenem Zustand nur langsam, in organischen Lösungsmitteln je nach der Natur des Solvens mehr oder weniger rasch zum *Diazomalonanilidosäureester*. In gewissen Lösungsmitteln — Wasser, Methyl und Äthylalkohol — wird die Begrenzung durch die entgegengesetzte Reaktion analytisch nachweisbar; in dem Gleichgewichtszustand, der sich herausbildet, überwiegt aber der Diazoester noch sehr stark.

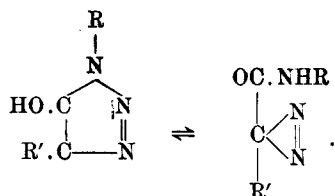
Sitzt schließlich am Stickstoff statt der negativen Phenylgruppe der positive *Methyl-* oder *Benzylrest* oder auch *Wasserstoff*, so sind die Oxytriazolcarbonsäureester — im Sinne der präparativen Chemie — durchaus stabile Substanzen, die man nicht nur sorglos umkrystallisieren, sondern sogar einige Zeit beispielsweise mit Alkohol kochen kann, ohne daß sich die Isomerisation bemerklich macht. Beim Oxytriazolcarbonsäureamid wäre sicher auch einem aufmerksamen Beobachter die Fähigkeit zur Umlagerung überhaupt entgangen, wenn nicht, durch Analogien darauf aufmerksam gemacht, besondere Versuche in dieser Richtung angestellt worden wären.

Bei längerer Dauer verändern sich jedoch auch diese Stoffe unter Bildung der Isomeren. Die Umkehrbarkeit der Reaktion tritt dabei deutlicher hervor, im Gleichgewicht, das nach geraumer Zeit erreicht wird, sind erhebliche Mengen der Oxytriazole vorhanden.

---

<sup>1)</sup> Ein Teil Oxytriazolester auf 1000 Teile Diazoester würde noch nachweisbar sein.

Einen sehr klaren Einblick in die Art und Weise der Wirkung substituierender Gruppen bekommt man, wenn man das Grundgesetz der Lehre zum chemischen Gleichgewicht auf diese Vorgänge anwendet. Dies sagt bekanntlich aus, daß der Gleichgewichtszustand bestimmt ist durch den Quotienten der beiden sich entgegenarbeitenden Reaktionsgeschwindigkeiten. Bestimmt man also die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion: Oxytriazol  $\rightarrow$  Diazoverbindung, und das Verhältnis der Isomeren im Gleichgewicht:  $\frac{\text{Konzentration der Diazoverbindung}}{\text{Konzentration des Oxytriazols}} = K$ , so läßt sich daraus die Geschwindigkeit  $k'$  der Gegenreaktion: Diazoverbindung  $\rightarrow$  Oxytriazol berechnen:  $k' = \frac{k}{K}$ . In der nachfolgenden Tabelle sind die so erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Als Lösungsmittel



Substituenten		$k$	$k'$	$K = \frac{k}{k'}$
$R$	$R'$			
H . . . . .	$\text{CO} \cdot \text{NH}_2$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	2,26
H . . . . .	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	36
Benzyl . . . . .	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	118
Tolyl . . . . .	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	120
Phenyl . . . . .	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	300
p-Bromphenyl . .	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	555
p-Nitrophenyl . .	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$6 \cdot 10^{-1}$ <sup>1)</sup>		sehr groß
o. p-Dinitrophenyl	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	nähert sich dem Grenzwert 1		nichtmeß- bar

<sup>1)</sup> Die Geschwindigkeit wurde in methylalkoholischer Lösung gemessen und ergab  $k = 0,3$ , in Äthylalkohol ist sie etwa doppelt so groß. (Diese Annalen 338, 148 (1905).

diente Äthylalkohol, die Geschwindigkeiten gelten für die Temperatur von  $25^{\circ}$ . Die Gleichgewichte sind allerdings bei der Temperatur des siedenden Alkohols gemessen worden, da die Einstellung bei  $25^{\circ}$  in den meisten Fällen viel zu große Zeiten erfordert hätte, doch wurde bereits früher festgestellt, daß dadurch kein nennenswerter Fehler entsteht<sup>1)</sup>, da das Gleichgewicht mit der Temperatur sich nicht merklich verschiebt.

Die Tabelle zeigt, daß zunehmende Negativität des Radikales *R* die Geschwindigkeit der *beiden* entgegengesetzten Reaktionen vergrößert, also das Isomerisationsvermögen sowohl der Oxytriazole wie der Diazomethan-derivate vermehrt. Aber der Einfluß der Substitution auf den Triazolring ist sehr viel größer und die Folge davon ist, daß im Gleichgewicht die Menge der Diazoverbindung zunimmt, je stärker negative Radikale man in das Molekül einführt.

*Der Gesamtumsatz im Gleichgewicht*, das man ja als einen dynamischen Zustand auffassen muß, nimmt nach den am unteren Ende der Tabelle stehenden Stoffen immer mehr zu. So widerspruchsvoll es zu sein scheint, ist man doch zu dem Schluß gezwungen, daß in einer alkoholischen Lösung des Diazomalondinitranilidoesters, die dem rein präparativ arbeitenden Chemiker als absolut einheitlich erscheint, in nicht gerade turbulenter, aber doch ziemlich lebhafter Weise sich ständig ein reversibler Isomerisationsvorgang abspielt, und zwar in stärkerem Maße als z. B. beim Diazomalonanilidosäureester. Trotzdem gibt sich bei dem letzteren die Fähigkeit zur Umlagerung ohne weiteres durch analytische Reaktionen — Auftreten der Eisenchloridreaktion nach kurzem Kochen der alkoholischen Lösung — zu erkennen. Vorausgesetzt ist bei dieser Schlußfolgerung nur die Zulässigkeit einer sinngemäßen Extrapolation der Werte von *k'* auf die zwei unteren Glieder der Tabelle.

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 335, 38 (1904).

Angenommen, es sei beim Dinitroanilid  $k'$  ungefähr  $10^{-4}$ , so werden in einer alkoholischen Lösung, die 100 g dieser Substanz enthält, bei  $25^{\circ}$  pro Minute je 0,01 g in der einen und in der anderen Richtung umgesetzt. Zu einer analytisch nachweisbaren Anhäufung des Oxytriazols kommt es trotzdem nicht, weil jedes Molekül fast in dem Moment, in dem es entsteht, wieder zurückverwandelt wird.

Man kann sofort die Verallgemeinerung anknüpfen, daß bei einem Fall von Pseudomerie<sup>1)</sup> der Gesamtumsatz in der Lösung größer sein *kann* als bei ausgesprochener Tautomerie.

Es wird noch von Interesse sein, quantitative Versuche über den Einfluß der Substitution auf die Geschwindigkeit des — nicht umkehrbaren — *Zerfalls* der Diazoverbindungen anzustellen. Die unter Stickstoffentwicklung verlaufende Zersetzung der Diazoester und Diazocarbonsäureamide, welche durch höhere Temperatur, sowie durch die Einwirkung von Säuren und anderen Agenzien ausgelöst wird, ist im höchsten Maße eine

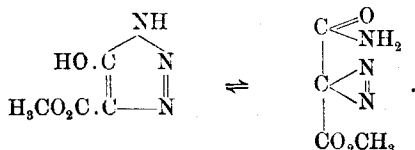
Funktion der Reste, die mit dem  $\text{>C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ -Ring verknüpft sind. Die große Erniedrigung der Zerfallsgeschwindigkeit, durch den Eintritt von zwei Carbäthoxyl-, Carbonsäureamidresten usw. war ja die Ursache, warum die auf diese Weise aufgebauten Verbindungen lange nicht als Abkömmlinge des Diazomethans erkannt wurden, sondern als Diazoxyde und Triazolonderivate galten. Bei keinem anderen Ringsystem ist bisher ein so starker Einfluß der Substitution auf die Stabilität beobachtet worden.

<sup>1)</sup> Definition im Sinne von Knorr, diese Annalen 306, 345 (1899).

## Experimenteller Teil.

### Oxytriazolcarbonsäureester und Diazomalonaminsäureester.

(Bearbeitet von Herrn H. Aickelin und Frl. E. Merckle.)



Über die Darstellung des *Oxytriazolcarbonsäureesters* und seine Eigenschaften wurde bereits früher berichtet.<sup>1)</sup> Wir haben nunmehr noch durch Abspaltung der Carboxylgruppe das Oxytriazol hergestellt, um es mit der von Curtius und Thompson<sup>2)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Substanz vergleichen zu können. Zu diesem Zwecke erhitzte man eine wäßrige Lösung von 1 Mol. Ester mit etwas mehr als 2 Mol. Kaliumhydroxyd eine Stunde lang zum Sieden und gab dann in der Wärme die dem Alkali äquivalente Menge Schwefelsäure zu, wobei sich lebhaft Kohlensäure entwickelt. Zur vollständigen Abspaltung des Carboxyls wurde noch eine Zeitlang erwärmt und dann im Vakuum eingedunstet. Aus dem Gemisch von Kaliumsulfat und Oxytriazol löst man letzteres mit absolutem Alkohol heraus, entfernt Spuren von Schwefelsäure durch Baryt und läßt die alkoholische Lösung im Vakuum verdunsten.

Man erhält das Oxytriazol in rosettenförmig angeordneten Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, weniger leicht in Eisessig, schwer in Äther, so gut wie unlöslich in Benzol und Ligroin. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und färbt sich mit Eisenchlorid tief braunrot. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas tiefer als Curtius und Thompson, nämlich bei 130°. Im übrigen stimmen die Eigenschaften überein.

<sup>1)</sup> Dimroth und Aickelin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4390 (1906).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4140 (1906).



0,1216 g gaben 54,0 ccm Stickgas bei 18° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_3N_3O$	Gef.
N	49,41	49,49

Nach der Schotten-Baumannschen Methode gewinnt man aus dem Oxytriazol eine *Dibenzoylverbindung*, welche aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisiert, die bei 104° schmelzen. Kochen mit Alkali spaltet die Benzoylgruppen leicht wieder ab.

0,2372 g gaben 29,7 ccm Stickgas bei 12° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_3N_3$	Gef.
N	14,67	14,32

Neutralisiert man eine konz. wäßrige Lösung des Oxytriazols mit Kalilauge und gibt die äquivalente Menge Kaliumnitrit in wenig Wasser, gelöst zu, so färbt sich die Flüssigkeit beim Versetzen mit 2 Mol Salzsäure intensiv rotviolett und es krystallisieren alsbald Nadeln eines Kaliumsalzes aus, die sich beim Abkühlen der Lösung noch stark vermehren. Ebenso läßt sich das entsprechende Natriumsalz gewinnen. Beide Salze sind in warmem Wasser leicht löslich und lassen sich bei Abwesenheit von Säure daraus umkrystallisieren; in Alkohol sind sie unlöslich. Beim Erhitzen versprühen sie lebhaft, Kochen mit Säuren zersetzt sie unter Stickstoffentwicklung. Nach Analogie mit dem Phenyloxytriazol folgt ohne Zweifel, daß hier Salze des 4-Oximido-5-triazolons<sup>1)</sup> vorliegen. Zerreibt man die roten Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure, so verwandeln sie sich in eine gelbe Substanz, die in Wasser löslich ist. Aus Äther-Ligroin erhält man sie in Form von gelben Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen.

<sup>1)</sup> In der Form von Oximidoverbindungen vermögen offenbar die Triazolone zu existieren. Die kürzlich von Hantzsch und Heilbron (Ber. d. d. chem. Ges. 43, 76 [1910]) beobachtete Umlagerung der Oximidooxazonester in Furazancarbonsäuren entspricht durchaus der von Dimroth und Dienstbach (ebenda 41, 4055 [1908]) beschriebenen Umlagerung der acylierten Phenyloximidotriazolone in Phenyltetrazolcarbonsäure und macht analoge Formulierung notwendig.

Erhitzt man den Oxytriazolcarbonsäuremethylester im Schwefelsäurebad, so schmilzt er bei  $143^{\circ}$ , erstarrt dann aber sofort wieder krystallinisch und schmilzt von neuem unter Zersetzung bei  $150\text{--}151^{\circ}$ . Zur präparativen Darstellung des *Diazomalonaminsäureesters* hält man die Schmelze etwa 5 Minuten lang auf Schmelztemperatur und krystallisiert nach dem Erkalten aus warmem Wasser um. Man erhält so zentimeterlange, schwach gelblich gefärbte Nadeln. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion, mit Silbernitrat keine Fällung. Sie zeigt neutrale Reaktion.

0,1249 g gaben 33,0 ccm Stickgas bei  $13^{\circ}$  und 718 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$	Gef.
N	29,37	29,30

Diazomalonaminsäureester wird von kalter Sodalösung nicht aufgenommen; löst man ihn in der berechneten Menge Natriumäthylat, so fällt nach kurzer Zeit das Natriumsalz des Oxytriazolcarbonsäureesters aus, das mit Salzsäure den reinen Ester vom Schmelzp.  $143^{\circ}$  liefert.

Die Messung der *Geschwindigkeit*, mit der sich der Oxytriazolcarbonsäureester in äthylalkoholischer Lösung in die Diazoverbindung umlagert, wurde wie in den früher beschriebenen Beispielen durch Titration des auf Zusatz von Kaliumjodid + Kaliumjodat in Freiheit gesetzten Jods ausgeführt. Vorher überzeugten wir uns, daß der Oxytriazolester sich auf diese Weise glatt titrieren läßt, der Diazoester dagegen kein Jod in Freiheit setzt.

Bei Zimmertemperatur geht die Umwandlung außerordentlich träge, nach 3 Monaten waren erst 12 Proz. isomerisiert; wir führten deshalb die Bestimmung bei  $60^{\circ}$  aus.

Zu diesem Zwecke pipettierten wir je 10 ccm einer bei Zimmertemperatur annähernd gesättigten Lösung des Oxytriazolesters in kleine Gläschen, schmolzen diese zu

und stellten sie in einen auf 60° geheizten Thermostaten. Von Zeit zu Zeit werden dann Proben herausgenommen, sofort mit Eis abgekühlt und titriert. Die angewandte Natriumthiosulfatlösung war  $\frac{1}{50,36}$  normal. Die nach der Formel  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$  berechnete Größe war genügend konstant.

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	47,3	—
60	45,4	0,000298
126	43,42	295
182	41,93	287
242	40,20	290
307	38,1	338
367	36,5	306
427	35,3	297
487	34,26	287

Mittel: 0,0003

$k = 0,00069$ .

Unter der Annahme, daß der Temperaturkoeffizient ebenso groß ist wie bei der Umlagerung des Benzyloxytriazolcarbonsäureesters, berechnet sich die Konstante für 25° zu 0,0000046.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands wurden abgewogene Mengen der beiden Isomeren in alkoholischer Lösung 13 Stunden gekocht und alsdann titriert. Nach 6 Stunden war das Gleichgewicht noch nicht erreicht.

0,1811 g Oxytriazolcarbonsäureester in 50 ccm Alkohol verbrauchten nach dieser Zeit 1,65 ccm Thiosulfat.

0,1112 g Diazoester verbrauchten 1,10 ccm.

Daraus berechnet sich das Verhältnis

$$\frac{\text{Diazoester}}{\text{Oxytriazolester}} = 35 \text{ bzw. } 37,5$$

im Mittel etwa zu 36.

*Umwandlung des Diazomalonaminsäureäthylesters in Oxytriazolcarbonsäureäthylester.*

0,5 g des von Piloty und Neresheimer aus Diazomalonester und Ammoniak dargestellten Präparats —

Schmelzp.  $143^{\circ}$  — wurden mit etwa mehr als der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung versetzt, wobei ein gallertartiges Natriumsalz ausfiel. Die Lösung wurde darauf im Vakuum verdunstet, mit Salzsäure versetzt und nochmals eingedunstet. Den Rückstand extrahierte man mit Alkohol, verdampfte die Lösung bei Zimmertemperatur und krystallisierte den so erhaltenen Oxytriazolcarbonsäureäthylester aus wenig Wasser um. Bei langsamer Krystallisation scheidet er sich in derben, harten, farblosen Krystallen aus, die sich leicht in Alkohol und heißem Wasser lösen, etwas schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther, kaum in Benzol. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen also völlig mit dem des Methyläthers überein, ebenso die Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid.

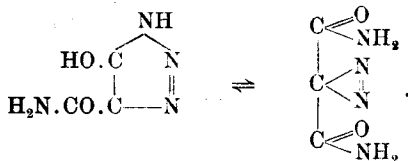
Der Schmelzpunkt liegt um  $13^{\circ}$  niedriger, nämlich bei  $130^{\circ}$ . Beim Schmelzen lagert auch dieser Ester sich wieder in die Diazoverbindung um, nach dem Erstarren findet man dann den Schmelzpunkt bei  $143^{\circ}$ . Die Analogie ist in jeder Hinsicht eine vollständige. Mit dem Oxytriazolcarbonsäureäthylester wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1044 g gaben 25,6 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_7O_3N_3$	Gef.
N	26,80	26,95

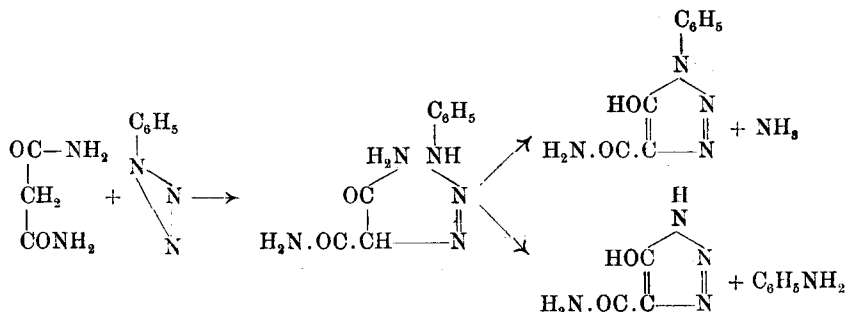
### Oxytriazolcarbonsäureamid und Diazomalonamid.

(Bearbeitet von E. Merckle und G. Fester.)



Zur Darstellung des Oxytriazolcarbonsäureamids wurde ein sehr bequemer Weg gefunden, der auf der Kondensation von Malonamid mit Phenylazid bei Gegenwart von Natriumäthylat beruht. Für den Reaktions-

verlauf lassen sich zwei Möglichkeiten voraussehen. Unter der Annahme, daß sich, wie bei all diesen Kondensationen, in erster Phase eine Addition der beiden Komponenten vollzieht, entsteht als Zwischenprodukt eine Diazoamidoverbindung, die sich dann entweder unter Abspaltung von Ammoniak oder von Anilin zum Triazolring schließen kann.



Der Versuch hat ergeben, daß die Kondensation ausschließlich im zweiten Sinne verläuft.

10,2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Malonamid werden fein zerrieben in eine abgekühlte Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol eingetragen, wobei sie allmählich in Lösung gehen, hierauf werden 11,9 g Phenylazid zugesetzt. Die Reaktion tritt unter Selbsterwärmung ein und wird durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei des Natriumsalzes, das man nach dem Erkalten absaugt und mit Alkohol und Äther wäscht. In der Mutterlauge befindet sich das bei der Kondensation abgespaltene Anilin.

Man löst das Salz in der eben nötigen Menge heißem Wasser und setzt konz. Salzsäure zu, bis sich kleine Krystalle abzuschcheiden beginnen. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab und krystallisiert aus heißem Wasser um. Das Oxytriazolcarbonsäureamid krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzp.  $196^\circ$ , löst sich reichlich in heißem Wasser mit stark saurer Reaktion, schwer in

kaltem Wasser, in Methyl- und Äthylalkohol, ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Alle Lösungen geben mit Eisenchlorid dunkelrote Färbung.

0,2103 g gaben 0,2172 CO<sub>2</sub> und 0,0660 H<sub>2</sub>O.

0,2326 g „ 91,4 ccm Stickgas bei 17° u. 716,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
C	28,12	28,16
H	3,12	3,38
N	43,75	43,52

Die Amidgruppe ist äußerst schwer verseifbar, kochende Kalilauge wirkt sehr träge unter Ammoniakentwicklung, durch siedende methylalkoholische Salzsäure wird langsam der Amidrest gegen Methoxyl ausgetauscht und man gelangt zum Oxytriazolcarbonsäuremethylester, der sich nach dem Verdunsten des Alkohols in der Form des Bariumsalzes leicht isolieren läßt. Die Reaktion verläuft aber nicht so glatt, daß sie zur präparativen Darstellung dieses Esters empfohlen werden könnte.

Die Isomerisation des Oxytriazolcarbonsäureamids zum Diazomalonamid läßt sich nicht wie bei den analogen Verbindungen durch Erhitzen auf Schmelztemperatur bewerkstelligen, da diese so hoch liegt, daß die Substanz sich dabei völlig zersetzt, sie wird durch andauerndes Sieden mit Alkohol erreicht. 10 g wurden mit 300 ccm Alkohol 3 Tage am Rückflußkühler gekocht, wobei allmählich der größte Teil in Lösung geht. Die filtrierte Lösung wird etwas eingeengt. Bei mehrtägigem Stehen krystallisiert dann die Diazoverbindung in derben gelben Krystallen aus, gleichzeitig mit unveränderter Substanz, von der sie leicht durch Auslese getrennt werden kann.

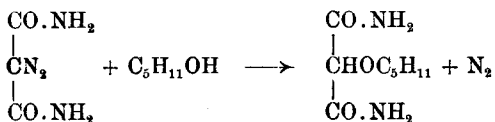
*Diazomalonamid* schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, ist unlöslich in Benzol und Äther. Die Lösungen färben sich nicht mit Eisenchlorid, die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Silbernitrat keine Fällung. Durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wird rasch und quan-

titativ das Natriumsalz des Oxytriazolcarbonsäureamids zurückgebildet.

0,1968 g gaben 77,0 ccm Stickgas bei 14,5° u. 717 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_4O_2N_4$	Gef.
N	43,75	43,83

Es wurde ein Versuch gemacht, ob sich die Umlagerung des Triazols zur Diazoverbindung in siedender amyalkoholischer Lösung wegen des höheren Siedepunktes schneller und bequemer würde ausführen lassen. Doch erhielt man dabei unter Stickstoffabspaltung ein Zersetzungsprodukt des Diazomalonamids, nämlich den Amyläther des Tartronamids.



Eine Reaktion, wie sie für Diazoverbindungen charakteristisch ist. Oxytriazolcarbonsäureamid wurde 5 Stunden mit Amylalkohol gekocht, hierauf die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln ab, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen, sich leicht in Alkohol lösen, keine Eisenchloridreaktion geben und bei 168° ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse läßt keinen Zweifel an der Natur dieser Substanz.

0,1516 g gaben 0,2417  $\text{CO}_2$  und 0,1161  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2106 g „ 28,2 ccm Stickgas bei 18,5° u. 709 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{16}O_3N_2$	Gef.
C	51,06	50,06
H	8,51	8,70
N	14,89	14,59

Die Messung der *Umlagerungsgeschwindigkeit* des Oxytriazolcarbonsäureamids wurde in alkoholischer Lösung

bei 60° vorgenommen. Wegen der geringen Löslichkeit ist die Genauigkeit nicht sehr groß.

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	3,12	—
120	2,97	0,00017
180	2,86	0,00021
270	2,78	0,00018
330	2,76	0,00020
Mittel		0,00019

$$k_{61^{\circ}} = 0,00045.$$

Für die Temperatur von 25° ist dann  $k = 0,000003$ .

Die Gleichgewichtsbestimmung, wie beim Oxytriazolcarbonsäureester ausgeführt, gab folgende Werte:

0,1086 g Oxytriazolcarbonsäureamid:

$$12,76 \text{ ccm } \frac{1}{50,36} \text{ n-Thiosulfatlösung.}$$

0,1610 g Diazomalonamid:  $19,5 \text{ ccm } \frac{1}{50,36} \text{ n-Thiosulfatlösung.}$

Also Verhältnis  $\frac{\text{Diazoverbindung}}{\text{Oxytriazol}} = 2,25 \text{ bzw. } 2,26.$

*Darstellung des Diazomalonamids aus Aminomalonamid.*

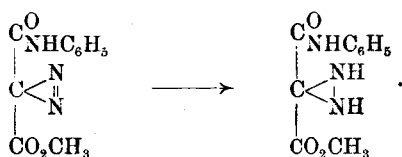
Aminomalonamid, das nach der Vorschrift von Piloty und Neresheimer<sup>1)</sup> dargestellt wurde, verwandelte man durch Auflösen in Salzsäure und Fällern mit Alkohol und Äther in das Chlorhydrat. Dies wurde in Wasser gelöst, die äquivalente Menge Natriumnitrit und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugegeben und dann bei 0° über Nacht stehen gelassen. Beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator schieden sich die charakteristischen derben Prismen des Diazomalonamids ab, die aus Alkohol-Benzol umkrystallisiert wurden und sich durch Vergleichung des Schmelzpunktes und der Löslichkeitsverhältnisse als absolut identisch erwiesen mit dem wie oben dargestellten Präparat.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 514 (1906).



## Reduktion des Diazomalonanilidosäureesters.

(Bearbeitet von G. Fester.)



Der Diazomalonanilidosäureester — nach der früheren Bezeichnung 1-Phenyl-5-triazolincarbonsäureester — verhält sich bei der Reduktion ganz analog dem Diazomalonester von Piloty und Neresheimer.

5 g Ester wurden in Alkohol gelöst und bei 0° 15 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Schon während dieser Operation scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes, mit Schwefel gemengt, aus. Die Lösung wird eingedunstet und der Rückstand zur Entfernung des Schwefels mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen, sodann aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem es beim Abkühlen in farblosen, prachtvoll flimmernden Nadelchen ausfällt. Ausbeute 3,9 g. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf, er liegt bei 130—131°.

0,2040 g gaben 0,4069 CO<sub>2</sub> und 0,0924 H<sub>2</sub>O.

0,1237 g „ 21,9 cem Stickgas bei 22° und 717 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	54,25	54,40
H	5,01	5,07
N	19,04	19,33

Der *Hydrazomalonanilidosäureester* entfärbt Jod nicht, wird aber durch Quecksilberoxyd in der Wärme zur Diazoverbindung oxydiert. 0,2 g wurden in kochendem Wasser gelöst und überschüssiges Quecksilberoxyd zugegeben. Nach dem Erkalten filtrierte man den Niederschlag ab und zog ihn zweimal mit heißem Alkohol aus.

Beim Eindunsten hinterbleiben 0,12 g des Diazomalonanilidosäureesters vom Schmelzp.  $83^{\circ}$  in reinem Zustand.

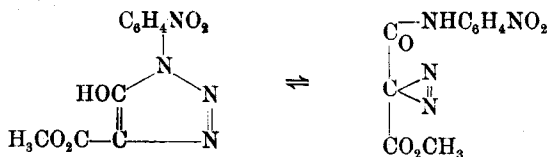
*Spaltung des Reduktionsproduktes.* 0,5 g wurden einige Minuten mit 50 ccm 10prozentiger Salzsäure gekocht. Beim Eindunsten der Flüssigkeit schieden sich 1,3 g Hydrazinchlorhydrat (88 Proz. der Theorie) ab, das durch den Schmelzp.  $198^{\circ}$  und Überführung in Benzalazin identifiziert wurde.

*Spaltung des Diazomalonanilidosäureesters.* Während der Ester beim Erhitzen für sich erst über  $150^{\circ}$  langsame Gasentwicklung zeigt, tritt die Zersetzung bei Gegenwart von Kupferbronze schon kurz oberhalb des Schmelzpunktes ( $83^{\circ}$ ) ein und wird bei  $130^{\circ}$  außerordentlich stürmisch.

0,2316 g wurden mit Kupferbronze gemischt in einem mit dem Azotometer verbundenen Reagensglas im Paraffinbad bis zur Beendigung der Zersetzung auf  $120$ – $130^{\circ}$  erhitzt und nach dem Abkühlen auf die Anfangstemperatur die Volumvermehrung abgelesen. Man erhielt 27,0 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 719 mm Druck, entsprechen 12,67 Proz. Stickgas. Berechnet für 2 Atome 12,69 Proz.

### 1-p-Nitrophenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester und Diazomalon-nitrilanilidosäureester.

(Bearbeitet von B. Brahn.<sup>1)</sup>)



p-Nitrophenylazid kondensiert sich glatt mit Natriummalonsäuremethylester in methylalkoholischer Lösung. Das Natriumsalz wird abgesaugt, in Wasser gelöst und die von etwas unangegriffenem Azid abfiltrierte Lösung

<sup>1)</sup> Dissertation Tübingen 1906.

mit Salzsäure gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig um, wobei sich die Substanz quantitativ zur Diazoverbindung umlagert, die in gelben Blättchen auskrystallisiert. Aus dieser regeneriert man alsdann mit Natriummethylatlösung das Natriumsalz und daraus den freien Oxytriazolcarbonsäureester. Man muß das Fällen mit Salzsäure bei  $0^{\circ}$  vornehmen und sofort absaugen und möglichst schnell im Exsiccator trocknen, wegen der stark ausgeprägten Tendenz zur Umlagerung. Trotz all dieser Vorsichtsmaßregeln aber enthält die getrocknete Substanz stets schon eine erhebliche Quantität des Isomeren, wie die Titration ergibt. Meist waren 10—20 Proz., in einem Fall nur 2 Proz. umgelagert. Der frisch dargestellte Enolester stellt ein weißes krystallinisches Pulver dar, das sich in Alkohol ziemlich leicht löst. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief braunrot.

0,2015 g gaben 0,3354  $\text{CO}_2$  und 0,0613  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1270 g „ 24,2 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 733 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$	Gef.
C	45,28	45,41
H	3,40	3,37
N	21,13	21,41

Der *Diazomalonnitrilanilidosäuremethylester* schmilzt bei  $175^{\circ}$ , ist im Gegensatz zu seinem Isomeren in Soda unlöslich und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

0,1830 g gaben 0,3061  $\text{CO}_2$  und 0,0555  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1220 g „ 22,8 ccm Stickgas bei  $19^{\circ}$  und 743 mm Druck.

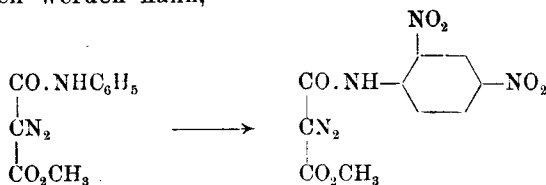
Gef.	C 45,61	H 3,37	N 21,36
------	---------	--------	---------

Die Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit wurde in methylalkoholischer Lösung bei  $0^{\circ}$  ausgeführt. Bei höherer Temperatur und in äthylalkoholischer Lösung verläuft sie allzu schnell. Die Reaktion verläuft einseitig im Sinne des Pfeiles von links nach rechts, es läßt sich schließlich auch mit Hilfe der sehr empfindlichen Eisenchloridreaktion kein Oxytriazol mehr nachweisen.

<i>t</i>	Titer	0,4340 <i>k</i>
0	3,60	
10	3,15	0,0058
20	2,75	0,0058
30	2,40	0,0059
40	2,10	0,0058
Mittel : 0,0058		

*k* für 0° = 0,013; für 25° berechnet sich aus der Voraussetzung, daß der Temperaturkoeffizient derselbe wie beim nicht nitrierten Ester *k* = 0,3.

Die entsprechende *Dinitroverbindung*, welche durch vorsichtiges Nitrieren des Diazomalonanilidosäureesters erhalten werden kann,



ist unter dem Namen *Dinitrophenyltriazoloncarbonsäureester* schon beschrieben worden.<sup>1)</sup> Nachzutragen ist noch, daß der Diazoester, welcher als solcher sich nicht in Alkalien löst, durch Natriummethylat leicht zum Natriumsalz des Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureesters umgelagert werden kann. Dies läßt sich aus wenig Wasser umkrystallisieren und bildet kleine rotgelbe, unter dem Mikroskop tafelförmige Krystalle. Die Farbe ist auf die Wirkung der Nitrogruppen zurückzuführen.

1,0162 g gaben 0,2150 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>Na

Na

7,07

Gef.

6,96

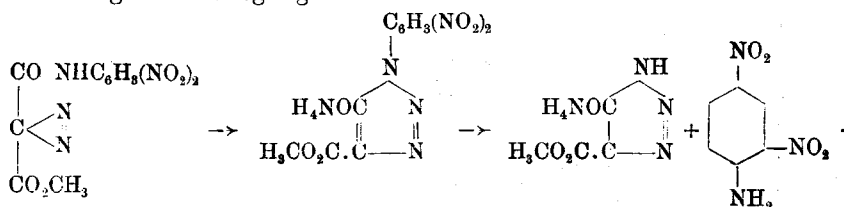
Versucht man, aus der wäßrigen Lösung des Salzes, die sich mit Eisenchlorid rotbraun färbt, durch verdünnte Salzsäure bei 0° den freien Dinitrooxytriazolcarbonsäureester auszufällen, so zeigt sich, daß sich der-

<sup>1)</sup> Dimroth und Aickelin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4390 (1906).

selbe schon während des Absaugens zum Diazoanilid umgelagert hat. Die Substanz gibt dann keine Eisenchloridreaktion mehr und löst sich nicht wieder in kalter Sodalösung. Die Isomerisationstendenz ist also durch die Einführung der zweiten Nitrogruppe sehr verstärkt worden.

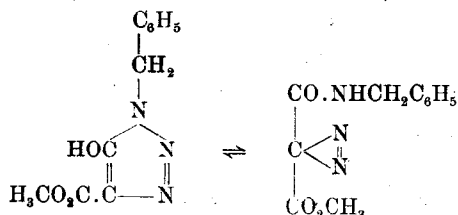
Eine zweite Wirkung der Nitrogruppen besteht darin, daß der am dinitrierten Benzolkern sitzende stickstoffhaltige Komplex leicht abgespalten werden kann.

Ähnlich wie das Dinitrophenylazid durch alkoholisches Kali in Dinitrophenol und Stickstoffkalium zerlegt wird, läßt sich unsere Dinitroverbindung mit Kaliummethylat oder noch glatter mit alkoholischem Ammoniak spalten. Man erhält im ersteren Fall Dinitroanisol, im zweiten Dinitroanilin neben Oxytriazolcarbonsäureester. Die Reaktionsfolge ist zweifellos die, daß zuerst unter der Einwirkung des Alkalis die Isomerisation zum Salz des Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureesters erfolgt, der dann weiter zerlegt wird. Mit Ammoniak hat man also folgenden Vorgang:



### Benzyloxytriazolcarbonsäureester und Benzylamid des Diazomalonesters.

(Bearbeitet von *B. Brahn*.)



Um die Wirkung eines positiven Substituenten auf die relative Stabilität von Oxytriazol und Diazoverbin-

dung zu studieren, haben wir die benzylierten Verbindungen genauer untersucht. Zur Synthese derselben geht man vom *Benzylazid*  $C_6H_5CH_2N_3$  aus, das gleichzeitig von Curtius<sup>1)</sup> und von Wohl und Österlein<sup>2)</sup> aus Benzylhydrazin mit salpetriger Säure dargestellt worden ist.

Bei der Kondensation mit Malonsäuremethylester zeigte sich, daß dies Azid sehr viel träger reagiert als Phenylazid und andere aromatische Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure. Auch nach zweitägigem Kochen in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart der äquivalenten Menge Natriummethylat war noch ein Teil des Azids unverbraucht vorhanden. Dies wurde mit Wasserdampf abgeblasen und die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert.

Bei Eiskühlung erhielt man eine bräunliche krystallinische Abscheidung, die bei mehrmaligem Krystallisieren aus Methylalkohol schließlich rein weiß wurde. Die Krystallisation ist sehr träge und erfordert jedesmal einige Tage.

Der so erhaltene *Benzyl-oxotriazolcarbonsäureester* bildet derbe, große hexaederförmige Krystalle, die bei  $119^{\circ}$  schmelzen. Schwer löslich in kaltem Methyl-, Äthylalkohol und Aceton, viel leichter in der Wärme, sehr schwer löslich in kaltem Chloroform.

0,1260 g gaben 0,2605  $CO_2$  und 0,0550  $H_2O$ .

0,1265 g „ 19,6 ccm Stickgas bei  $16,8^{\circ}$  u. 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_3N_3$	Gef.
C	56,60	56,35
H	4,75	4,84
N	18,02	17,81

Der Ester färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rotbraun, löst sich leicht in Sodalösung und reagiert stark sauer. Wie die übrigen Substanzen dieser Gruppe läßt er sich mit Kaliumjodid und Kaliumjodat glatt titrieren.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2561 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2736 (1900).

0,2332 g verbrauchten 50,2 ccm  $\frac{1}{50}$ n-Natriumthiosulfat. Berechnet 50,0.

Bei vorsichtigem Schmelzen des Esters im Metallbad erhielt man eine dicke gelbe Flüssigkeit, die lange Zeit nicht krystallisieren wollte. Schließlich erhielten wir auf Zusatz von Alkohol Krystalle, die dann bald das gesamte Öl zum Erstarren brachten. Man krystallisierte sie hierauf nochmals aus Äther um. Derbe gelbe Krystalle mit ausgebildeter Spaltbarkeit nach den Rhomboidflächen, vom Schmelzp.  $45^{\circ}$ .

Die so gewonnene Substanz ist das *Benzylamid des Diazomalonesters*, es besitzt keine sauren Eigenschaften und färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Natriummethylat lagert es glatt wieder rückwärts um. Zur Kontrolle der Reinheit diene eine Titration. Das neutral reagierende Diazobenzylamid verwandelt sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Kalilauge oder Barytwasser relativ rasch in das ebenfalls neutral reagierende Salz des Benzyl-oxytriazolcarbonsäureesters. Der Endpunkt der Reaktion ist also daran erkennbar, daß die Rotfärbung dauernd bestehen bleibt.

1,6540 g wurden in Alkohol gelöst und mit  $\frac{n}{10}$ -Barytwasser titriert. Als Indikation diene Phenylphthalein. Dauernde Rotfärbung nach Zusatz von 71,3 ccm  $\frac{n}{10}$ -Barytwasser. Berechnet 70,9 ccm.

#### *Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit.*

Es schien wünschenswert, die Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzyl-oxytriazolcarbonsäureesters in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen zu messen, um den Temperaturkoeffizienten bestimmen zu können. Wegen der Trägheit der Umwandlung mußten die Bestimmungen bei höheren Temperaturen, also im zugeschmolzenen Röhrchen ausgeführt werden. Es wurden je 10 ccm einer etwa  $\frac{1}{20}$ normalen Lösung angewandt, die Natriumthiosulfatlösung war  $\frac{1}{50}$ normal.

*Lösungsmittel Methylalkohol*

(Temperatur 50°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	26,48	—
60	25,49	0,000276
120	24,54	275
180	23,63	275
240	22,72	277
300	21,86	277

Mittel: 0,000276

 $k = 0,000635.$ 

(Temperatur 60°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	23,63	—
60	20,60	0,000992
120	18,18	949
180	15,85	963
240	13,98	950
300	12,22	955
360	10,70	945

Mittel: 0,000959

 $k = 0,00221; \quad \frac{k_{60}}{k_{50}} = 3,5.$ *Lösungsmittel Äthylalkohol*

(Temperatur 50°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	23,38	—
60	22,01	0,000437
120	20,70	440
180	19,49	439
240	18,38	434
300	17,37	430
360	16,31	435
420	15,35	435
480	14,44	436

Mittel: 0,000436

 $k = 0,0010.$ 

(Temperatur 60°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	24,24	—
50	19,59	0,00185
100	15,96	182
150	12,93	182
200	10,30	182
250	8,23	188
300	6,66	187

Mittel: 0,00184

 $k = 0,00423; \quad \frac{k_{60}}{k_{50}} = 4,2.$ *Lösungsmittel Aceton*

(Temperatur 40°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	23,73	—
40	22,32	0,000665
80	21,01	662
120	19,80	655
220	16,97	662
280	15,55	656
330	14,34	663

Mittel: 0,000665

 $k = 0,00152.$ 

(Temperatur 50°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	21,41	—
15	19,39	0,00287
30	17,57	297
45	16,21	269
60	14,64	288
90	11,91	283
120	9,79	383

Mittel: 0,00283

 $k = 0,00651; \quad \frac{k_{50}}{k_{40}} = 4,27.$



## Lösungsmittel Chloroform

(Temperatur 30°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	24,34	—
45	23,33	0,000409
90	22,37	407
135	21,41	413
180	20,55	408

Mittel: 0,000409

 $k = 0,000941.$ 

(Temperatur 40°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	17,27	—
15	15,75	0,00267
30	14,34	267
60	11,92	268
90	9,90	269
120	8,18	270
180	5,65	270
240	3,94	267

Mittel: 0,00269

 $k = 0,00618.$ 

(Temperatur 50°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	18,88	—
30	5,85	0,0170
60	2,92	0,0170
90	1,31	0,0176

Mittel: 0,0172

$$k = 0,0396; \quad \frac{k_{50}}{k_{40}} = 6,40; \quad \frac{k_{40}}{k_{30}} = 6,56.$$

Für die Temperatur von 25° berechnen sich demnach die Konstanten in Methylalkohol  $k = 0,0000129$ , Äthylalkohol 0,0000269, Aceton 0,000166, Chloroform 0,000288.

Der Gleichgewichtszustand ließ sich in Äthylalkohol und Acetonlösung bei der Siedetemperatur der betreffenden Lösungsmittel bestimmen. Aus den Geschwindigkeitskonstanten und den Temperaturkoeffizienten ließ sich im vornherein berechnen, wie lange Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich sein würde. Man kochte, um ganz sicher zu sein, noch etwas länger und revidierte wie in allen anderen Fällen die Bestimmung, indem man das Gleichgewicht von beiden Seiten aus einstellte. In äthylalkoholischer Lösung

brauchte man 3 Stunden, in Acetonlösung 11 Stunden. In Methylalkohol wären 76 Stunden erforderlich gewesen, um diese Zeit abzukürzen, führte man diese Bestimmung im Einschmelzrohr bei 110° aus und erhitze 16 Stunden.

Gleichgewicht in Methylalkohol.

Je 1,166 g der beiden Isomeren verbrauchten nach dem Erhitzen bei der Titration 5,7 bzw. 5,5 cem einer  $\frac{1}{50}$  n-Thiosulfatlösung; Mittel 5,6.

In Äthylalkohol verbrauchten je 1,166 g der Isomeren 2,2 bzw. 2,1 cem.

In Aceton verbrauchten 0,4664 g Benzyltriazolcarbonsäureester nach dem Erhitzen 0,35 cem Thiosulfatlösung.

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Verhältnis  $\frac{\text{Diaoester}}{\text{Oxytriazoeester}}$  in Methylalkohol = 43,6, in Äthylalkohol = 118, in Aceton = 285.

Kochte man 0,4664 g Benzyloxytriazolcarbonsäureester 35 Minuten in Chloroformlösung, so erhielt man auf Zusatz von Kaliumjodid und Kaliumjodatlösung keine durch Stärke nachweisbare Blaufärbung und auch mit Eisenchlorid keine Reaktion auf Oxytriazol. Die Umlagerung in Chloroform ist also praktisch quantitativ. Demnach liegt der Einfluß der Lösungsmittel sowohl auf die Umlagerungsgeschwindigkeit wie auf das Gleichgewicht in derselben Richtung wie beim Phenylxytriazolcarbonsäureester.

---

(Geschlossen am 27. Mai 1910.)